UTRCN-G-23

原研施設利用共同研究成果報告書

平成6年度

東京大学原子力研究総合センター

ま　え　が　き

平成６年度原研施設利用共同研究の成果をここに報告書としてとりまとめることができた。今年度も多数のテーマに全国から数多くの研究者の参加をいただき、広範な分野にわたって有意義な成果をあげることができた。これも一重に原子力研究所及び原子力研究総合センター関係者の尽力の賜ものであり、ここに心より謝意を表したい。近年ＪＲＲ－３ＭやＴＩＡＲＡなど関連施設の充実にともない、利用の多様化と活性化が着実に進展している。このことは、誠に喜ばしいことであるが、反面マシンタイムや旅費の不足の声が強く聞かれる状況を生みだすこととなった。従来、本共同研究においてマシンタイムや旅費は広く薄く配算される傾向にあったが、今後研究の効率的な展開をはかるためにある程度重点的な配分を実施する必要があり、そのためには研究計画の事前評価と研究成果の事後評価を正しく行う必要があると考えている。これらの評価は共同研究の申請書及び成果報告書によって行われるわけであり、利用者側におかれても、関係書類の記載に当っては今後充分にこの点にご留意いただくようお願い申し上げる。

既に以前より申し上げているように本共同研究は大きな転換期を迎えており、引き続きより効果的で有益な共同研究の実施のための努力を続ける所存である。関係者各位のご意見を是非お寄せいただくとともに、一層のご理解とご協力をお願いする次第である。

平成８年１月

平成６年度
原研施設利用共同研究委員会
委員長　　石榑　顕吉

平成６年度　利用状況

１）全国共同研究

平成６年度の研究課題数は表１のように、一般共同研究２６０件（前年１８０件）、協力研究１１８件（前年１１６件）、大学・原研プロジェクト共同研究３６件（前年３２件）総件数４１４件である。表２に原研が共同利用に開放している施設を示す。ＪＲＲ－２は平成６年度から５０時間連続運転を１サイクルとして年間３１サイクルの運転を計画していたが、炉心タンク入口弁の故障により停止し、１８サイクル運転となった。
ＪＲ３Ｍは、４週間を１サイクルとして７サイクルの運転が計画された。第１サイクル及び第３サイクルにおいて各１回、落雷による商用電源の瞬時電圧降下による計画外停止があったが、利用研究に影響を及ぼすことはなかった。ＪＲＲ－４は年間４０週間の運転計画が支障なく稼働された。原子炉以外の共同利用施設は、東海研究所・高崎研究所とも支障なく利用された。

表１　平成６年度　研究課題数

一般共同研究	総計		２６０件
東海研究所	共同利用施設	＊	５１件
	中性子散乱		１９９件
高崎研究所	共同利用施設	＊	１４件
協力研究	総計		１１８件
	一般協力研究		４８件
	タンデム協力研究		１７件
	ＴＩＡＲＡ協力研究		１９件
	中性子散乱協力研究		３１件
プロジェクト協力研究	総計		３６件
	バックエンド化学研究		１９件
	放射線高度利用研究		１７件

＊４件は東海・高崎研究所重複利用

表２　原研が共同利用研究に開放している施設

東海研究所	研究用原子炉	ＪＲＲ－２
		ＪＲＲ－３Ｍ
		ＪＲＲ－４
	Ｃｏ６０γ線照射施設	
	ホットラボラトリー	
高崎研究所	Ｃｏ６０γ線照射施設	
	電子線照射施設	１号加速器
		２号加速器
	イオン照射研究施設	
	ＡＶＦサイクロトロン	
	３ＭＶシングルエンド加速器	
	３ＭＶタンデム加速器	
	４００ｋＶイオン注入装置	

本全国共同研究はいくつかの組織にまたがって運営されるため、年とともに取り扱いが複雑になってきている。中性子散乱研究では東京大学・物性研究所が、TIARA 協力研究では高崎研究所・イオン照射施設が、タンデム協力研究では原子炉工学部・加速器管理室が、中性子散乱協力研究では材料研究部・中性子散乱研究室が、公募・採択・予算運用・成果のとりまとめなどの全部または一部の取り扱いにおいて原子力研究総合センターと二重構造を生んでいる。これらの二重構造はそれぞれの部局ごとに

少しづつ異なっているので、一括化が容易でない。また研究炉の利用成果のとりまとめでは研究炉部でも年報を発行しており、ユーザーは原子力研究総合センター、物性研究所、研究炉部にそれぞれ報告書を提出する煩雑を強いられている。このような取り扱い重複の問題は、適切な連携によって解決する努力がされているが未だ十分ではない。今後一層の改善をはかる必要がある。

２）利用実績

図１に昭和３６年以来の利用延べ人数を示す。平成３年度から急速に利用が延びている中性子散乱研究は依然暫増しているが、プロジェクト共同研究も利用が上昇している。特に高崎研究所のイオン照射研究施設を用いた研究は、プロジェクト共同研究・放射線高度利用研究、TIARA 協力研究ともに軌道に乗りだして今後の展開が期待される。

図１　来所者延べ人数　グラフ

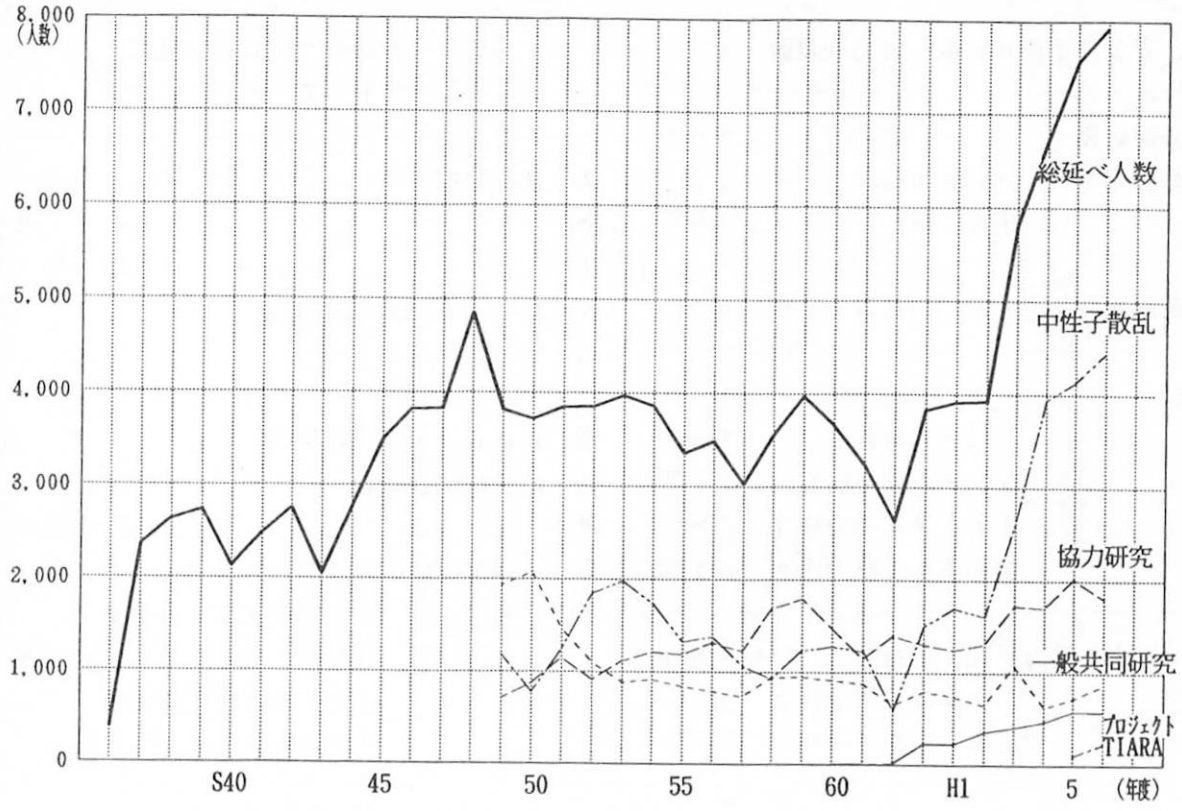


表３に平成６年度の月別の利用延べ人数を示す。大学・原研プロジェクト共同研究や協力研究では来所の実体を大学開放研究室で把握できない場合があるので、ここに現れている数字は実際の人数を下回っている。一般共同研究では試料の照射（原子炉照射、コバルト60ガンマ線照射など）を受託して照射後返送するケースが多い。このような利用は来所者延べ人数には現れてこない。表４に平成６年度の受託照射の実績を示す。原子炉照射、ガンマ線照射など合計２００４件の受託照射を行っている。

表３　平成６年度　月別来所者人数

種別／月		4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	合計
一般研究	東海研	14	37	32	18	76	52	102	119	127	78	54	85	794
	高崎研	0	1	1	25	5	4	8	10	6	8	3	1	72
	中性子散乱	351	447	381	465	317	313	465	544	553	215	373	14	4438
協力研究　東海		118	74	124	225	324	106	166	184	117	76	168	94	1776
協力研究　高崎		0	0	3	0	3	0	2	4	6	0	7	8	33
プロジェクト	東海ﾊﾞｯｸｴﾝﾄﾞ	0	1	4	30	3	12	18	34	5	13	1	13	134
	東海放高利	14	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	3	22
	高崎放高利	18	69	58	28	12	14	75	19	44	23	26	35	421
TIARA協力		25	17	10	17	9	33	32	34	3	11	14	27	232
合計		540	646	613	808	749	534	868	948	861	429	646	280	7922

表４　受託照射実績

施設別／月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	総合計
原子炉（郵送・輸送）	0 (0)	18 (16)	1 (1)	31 (22)	484 (4)	123 (13)	21 (16)	24 (14)	7 (5)	43 (31)	87 (76)	64 (61)	903 (259)
東海Ｃｏ６０（郵送・輸送）	5 (2)	2 (2)	9 (1)	0 (0)	37 (33)	17 (13)	19 (14)	35 (15)	60 (18)	44 (44)	2 (0)	49 (49)	279 (191)
高崎Ｃｏ６０（郵送・輸送）	0	3	30	63	30	43	60	213	70	71	73	3	659
高崎加速器（郵送・輸送）	0	0	10	32	10	6	6	64	6	20	9	0	163
合計（郵送・輸送）	5 (2)	23 (18)	50 (2)	126 (22)	561 (37)	189 (26)	106 (30)	336 (29)	143 (23)	178 (75)	171 (76)	116 (110)	2004 (450)

３）大学開放研究室の現状

原研施設利用共同研究・大学開放研究室は東海研究所コバルト６０ガンマ線照射施設に接続する建屋に事務室とコールド実験室、第三研究棟にホット実験室と準備室、研究炉利用管理棟に中性子散乱グループ専用の準備室、JRR-3M 建屋内に中性子散乱や即発ガンマ線分析などの準備室など、合計 30.5 スパンを原研から借用している。ホット実験室には Ge 半導体検出器+多重波高分析器+パーソナルコンピュータからなるガンマ線スペクトロメータ群、オートサンプルチェンジャ、低温メスバウアー効果測定装置、陽電子消滅測定装置などを設置している。コールド実験室にはＸ線回折装置、ガスクロマトグラフィー、紫外可視分光光度計、電子スピン共鳴装置などが置かれている。これらの他に各種の工作機械も整備されている。

全国共同研究を担当する大学の職員は、事務系４名（内１名は高崎研究所駐在）、技術系４名が居り、原子力研究総合センター本部の共同利用掛がこれを支援している。このうち定員内職員が５名であり、定員外職員への依存度が極めて高い状態にある。また、中性子散乱研究では物性研究所の中性子散乱研究施設の職員が駐在して研究と共同利用のお世話にあたっている。

4）大学・原研プロジェクト共同研究

一般共同研究、協力研究と並ぶ第三の研究形態として生まれた大学・原研プロジェクト共同研究は、発足以来９年を経過した。「核燃料サイクルバックエンド化学」は第２期の４年目にあり、平成７年度で終了する。第３期に発展するかどうかの検討が行われている。「放射線高度利用研究」はイオン照射研究施設の稼働が軌道に乗ったことに伴って研究が活発になってきた。

5）委員会・研究会等

１９９４年６月２８日	原研・大学プロジェクト共同研究　バックエンド化学プロジェクト実施委員会
８月　１日	第４９回原研施設利用共同研究委員会
８月２２日	大学・原研プロジェクト共同研究「放射線高度利用」実施委員会
８月２５日	大学・原研プロジェクト共同研究「バックエンド化学」実施委員会
８月２５日	原研・大学プロジェクト共同研究　放射線高度利用プロジェクト専門部会
９月　５日	原研・大学プロジェクト共同研究　検討委員会
１０月２８日	第４９回立教大学原子炉利用共同研究委員会
１２月５－６日	第３回原子力研究総合センターシンポジウム
１２月　５日	大学・原研プロジェクト共同研究「放射線高度利用」実施委員会
１２月　５日	大学・原研プロジェクト共同研究「バックエンド化学」実施委員会
１２月１２日	第５０回原研施設利用共同研究委員会
１９９５年１月１１日	第５回医療照射部会
１月２８日	「立教大学原子炉利用２０周年記念」成果発表会
２月２３日	平成６年度ＪＲＲ－３Ｍラジオグラフィ研究会
２月２７日	平成６年度研究炉利用協議会
３月２４日	大学・原研プロジェクト共同研究「バックエンド化学」実施委員会

大学・原研プロジェクト共同研究の成果報告はこれまで別冊で刊行されてきたが、今年度分から全体の共同研究成果報告（本書）に統合されることになった。また中性子散乱一般研究の成果報告は、物性研究所・中性子散乱研究施設から刊行される "Activity Report on Neutron Scattering Research"に、中性子散乱協力研究の成果報告書は "JAERI NSL Report" に一括されているので本報告書には掲載しない。

目　　次

一般共同研究

1．放射線生物学・医学 …… 総括責任者　嶋　　昭紘（東京大学）… 1

ＬＥＣラットにおける銅代謝異常の解析 …… 岡安　多香子（北海道教育大学）… 2

ラットの実験脳腫瘍に対する中性子照射用全身麻酔
装置の開発と線量測定 …… 能勢　忠男（筑波大学）… 4

ウラン濃縮菌の放射線変異法による高性能化 …… 坂口　孝司（宮崎医科大学）… 6

穀類及び二・三の園芸植物に対する放射線の影響 …… 稲永　醇二（鹿児島大学）… 8

乳酸脱水素酵素アイソザイムに対する低線量照射
効果 …… 太田　顕成（北里大学）… 10

2．放射化分析利用 …… 総括責任者　木村　　幹（青山学院大学）… 12

2－1　放射化分析基礎手法
バーサテイック10と5,6-ジメチル-1,10-フェナントロリン
によるＬａ（III）とＬｕ（III）の協同効果抽出 …… 秋葉　健一（東北大学）… 13

溶媒抽出を用いた希土類元素の分離分析法に関する
研究 …… 寺前　紀夫（東北大学）… 15

動植物に含まれる鉄の同位体分析 …… 中村　　彰（秋田大学）… 18

新規な抽出試薬による金属元素の予濃縮－放射化
分析 …… 阿部　重喜（山形大学）… 21

ランタノイド（III）錯体の安定度の順序 …… 富永　　健（東京大学）… 23

2－2　生物・医学
海洋生物に含まれる微量元素の放射化分析法 …… 大西　俊之（北海道大学）… 25

放射化による含臭素化合物の海洋生物内の代謝の
研究 …… 鈴木　　稔（北海道大学）… 27

Rh-105の製造と放射性医薬品への利用 …… 安東　　醇（金沢大学）… 28

安定同位体の獣医学への応用 …… 伊藤　伸彦（北里大学）… 30

2－3　環境化学
放射化分析による長寿命放射性核種の定量法の開発と
その応用 …… 庄　司　　準（筑 波 大 学）… 31

ポーランドの土壌・底質中の有機態ハロゲン
（Cl, Br, I） …… 立　川　　涼（愛 媛 大 学）… 32

中性子放射化分析法を用いた環境モニタリング法の
研究 …… 伊 澤 郡 藏（宇都宮文星短期大学）… 34

2－4　宇宙・地球化学
微小粒鉱物中の微量元素の挙動に関する鉱物化学的
研究（III） …… 豊 田 和 弘（東 京 大 学）… 35

海洋堆積物における微量元素の分布 …… 大　崎　　進（九 州 大 学）… 36

宇宙物質の中性子放射化分析 …… 海老原　　充（東京都立大学）… 37

本邦に落下した隕石の^{53}Mn の測定 …… 島　　正　子（国立科学博物館）… 39

隕石試料の放射化分析（II） …… 永 井 尚 生（日 本 大 学）… 40

南極氷上、氷中宇宙物質・火山灰の起源に関する
研究 …… 福 岡 孝 昭（学 習 院 大 学）… 42

地下熱源による微量元素の移行挙動 …… 木　村　　幹（青山学院大学）… 44

2－5　材料・工学
機能性界面活性剤による放射性金属イオンの分離に
関する研究（II） …… 小 出 善 文（熊 本 大 学）… 46

高純度材料中の極微量元素の分析法の開発 …… 平 井 昭 司（武蔵工業大学）… 48

3．ホットアトム・原子核プローブの化学 … 総括責任者　工 藤 博 司（東 北 大 学）… 50

テクネチウム等を含む錯体合成と関連化合物を用いた
放射化学研究 …… 関　根　　勉（東 北 大 学）… 51

ＥＣ壊変を用いたＸ線状態分析（II） …… 玉 木 洋 一（宮城教育大学）… 52

フィッション・トラック年代測定と放射化分析に関する
照射場間比較 …… 鈴　木　達　郎（鹿児島大学）… 54

メスバウアー分光法による無機化合物の研究 …… 竹　田　満洲雄（東　邦　大　学）… 56

4．放射線化学 …… 総括責任者　石　榑　顯　吉（東　京　大　学）… 58

4－1　放射線分解
γ線照射系のスピントラッピング …… 谷　口　　仁（山　口　大　学）… 59

γ線照射法の炭素材料開発への応用 …… 中　山　祐　輔（愛　媛　大　学）… 60

ポジトロン核医学診断のための新規ジェネレータ
システムの開発 …… 中　山　守　雄（熊　本　大　学）… 62

竹材のγ線照射による改質 …… 細　川　健　次（京都府立大学）… 64

4－2　放射線高分子化学
高放射線耐性化合物における照射効果（II） …… 沖　　雄　一（高エネルギー物理学研究所）… 66

機能性材料の耐放射線性 …… 藤　田　成　隆（八戸工業大学）… 68

4－3　放射線合成・重合
配向分子集合系における放射線重合
－フッ化炭素鎖を含む櫛形高分子の合成－ …… 柴　崎　芳　夫（埼　玉　大　学）… 70

放射線重合コポリマー中への気体収着機構の研究 …… 酒　井　義　郎（愛　媛　大　学）… 72

ガンマー線を用いるグラフト重合法による高性能
アミドキシム型樹脂の開発 …… 城　　昭　典（熊　本　大　学）… 74

γ線重合による脂質膜類似物の合成 …… 平　山　忠　一（熊　本　大　学）… 76

Transformation of Organometallic Compounds
by Free Radical Species Produced by
Gamma-Irradiation …… 杉　森　　彰（上　智　大　学）… 78

5．核物理・計測 …… 総括責任者　中　村　尚　司（東　北　大　学）… 80

^{192}Pt に於ける時間反転不変性のテスト …… 大　矢　　進（新　潟　大　学）… 81

大型 HpGe 検出器を用いた^{71}Ge 内部制動放射スペクトル
における17KeV ニュートリノの実験的探索 …… 堀　口　隆　良（広　島　大　学）… 82

Ir-192内部標準法による核ガンマ線エネルギーの
再評価（III） …… 岸　川　俊　明（熊　本　大　学）… 84

6．放射線固体物理 …… 総括責任者　蔵　元　英　一（九　州　大　学）… 86

シリコン中の水素・酸素・原子空孔複合体の形成
過程 …… 末　澤　正　志（東　北　大　学）… 88

低次元性物質の放射線損傷 …… 上　川　友　好（山　形　大　学）… 90

Neutron Transmutation Doped Germanium に
関する研究 …… 蓑　輪　　眞（東　京　大　学）… 91

B添加したNi_3Alの中性子照射による
α線トラック法 …… 森　　実（東　京　大　学）… 93

Formation of E'_1 precursors in quartz: applications
to dosimetry and dating …… 豊　田　　新（大　阪　大　学）… 95

Fe-Si, Fe-Mo 合金中の照射欠陥の陽電子消滅寿命測定法
による研究 …… 蔵　元　英　一（九　州　大　学）… 98

7．イオンビームによる解析 …… 総括責任者　伊　藤　泰　男（東　京　大　学）… 102

天然および人工無機材料の各種放射線照射に伴う
TL特性変化 …… 橋　本　哲　夫（新　潟　大　学）… 103

共鳴核反応法によるイオンビーム照射されたポリスチレン
中のフッ素炭化水素の拡散、保持に関する研究 …… 梅　澤　憲　司（大阪府立大学）… 105

一般協力研究

1．放射化学 …… 総括責任者　工　藤　博　司（東　北　大　学）… 107

アクチノイド及び核分裂生成元素の溶媒抽出化学 …… 井　村　久　則（茨　城　大　学）… 108

有機標識化合物の製造技術の開発
　－トリチウム標識に関する研究－ …… 巻　出　義　紘（東　京　大　学）… 110

放射性廃棄物核種の中性子吸収断面積の測定 …… 加　藤　敏　郎（名古屋大学）… 112

中性子ビームガイドを用いた中性子吸収反応の核・
放射化学への応用 …… 岸　川　俊　明（熊　本　大　学）… 114

極微量元素の中性子放射化分析（II） …… 海老原　　充（東京都立大学）… 118

即発γ線分析の宇宙・地球・環境・人文科学への
応用 …… 木　村　　幹（青山学院大学）… 119

2．中性子ラジオグラフィー …… 総括責任者　小　林　久　夫（立　教　大　学）… 121

中性子ラジオグラフィによる高濃度アルミニウムを含む土壌中
のダイズの根の像並びにササゲの貯水組織について … 中　西　友　子（東　京　大　学）… 122

流路内の非一様加熱下における熱対流に関する研究 … 一　宮　浩　一（山　梨　大　学）… 125

ＪＲＲ－３M高束熱・冷中性子を用いた高性能中性子
ラジオグラフィ技術の開発（３） …… 玉　置　昌　義（名古屋大学）… 127

ＪＲＲ－３M熱・冷中性子を用いたラジオグラフィ
技術の高度化 …… 三　島　嘉一郎（京　都　大　学）… 129

Visualization and Measurement of Thermal
Hydraulic Phenomena by JRR-3M
High Flux Neutron Radiography …… 竹　中　信　幸（神　戸　大　学）… 131

ＪＲＲ－３M高束熱・冷中性子照射装置を用いた
ＮＲ法開発の基礎的研究－（IV） …… 小　林　久　夫（立　教　大　学）… 133

ＪＲＲ－３M高束中性子照射装置を用いた電子撮像法
によるＮＲＧの研究（II） …… 村　田　　裕（武蔵工業大学）… 135

3．放射線化学 …… 総括責任者　石　榑　顕　吉（東　京　大　学）… 137

高分子材料の放射線改質：結晶－非結晶界面構造の
ミクロ制御 …… 西　本　清　一（京　都　大　学）… 138

新規プレカーサーポリマーの放射線架橋による
セラミックス化過程（II） …… 岡　村　清　人（大阪府立大学）… 140

放射線化学におけるイオン反応の研究 …… 早　川　滋　雄（大阪府立大学）… 142

4．核物理・計測 …… 総括責任者　中　村　尚　司（東　北　大　学）… 144

核融合炉構造材核種のヘリウム生成中性子反応の
研究 …… 馬　場　　護（東北大学）… 145

水素減速材を有する金属燃料高速炉の
ドップラー効果の研究 …… 平　川　直　弘（東北大学）… 147

原子炉動力学の非線系解析 …… 金　野　秀　敏（筑波大学）… 149

^{182}Taのγ線放出率 …… 宮　原　　洋（名古屋大学）… 152

親物質の転換・増殖特性予測精度向上に関する研究 … 神　田　啓　治（京都大学）… 154

微視的シミュレーションによる重イオン核反応の
研究 …… 堀　内　　昶（京都大学）… 156

14MeV中性子照射試料中のHe量測定に関する
研究 …… 神　田　幸　則（九州大学）… 158

強誘電体を使用した高分解能極低温X線検出器の
研究 …… 榮　　武　二（九州大学）… 160

高濃度固気混相流による冷却方式に関する研究 …… 清　水　昭比古（九州大学）… 162

5．放射線固体物理 …… 総括責任者　蔵　元　英　一（九州大学）… 164

放射線照射した機能性材料の微細構造と物性の変化 … 中　山　恒　義（北海道大学）… 166

黒鉛およびセラミックスの照射効果 …… 仁　平　　猛（茨城大学）… 168

イオン伝導性・半導体特性を有する非晶質材料の
構造研究 …… 岩　舘　泰　彦（千葉大学）… 169

ダイヤモンド結晶の照射損傷に関する研究（II） …… 磯　谷　順　一（図書館情報大学）… 172

窓材料の14MeV中性子照射効果 …… 飯　田　敏　行（大阪大学）… 174

二重ビーム照射による損傷基礎過程の研究 …… 小　野　興太郎（島根大学）… 177

固体内原子衝突の磁気的方法による研究 …… 小　野　文　久（岡山大学）… 179

金属中の照射欠陥と水素の相互作用の研究 …… 山　川　浩　二（広　島　大　学）… 181

6．炉工学・炉材料 …… 総括責任者　成　田　正　邦（北海道大学）… 183

ＴＲＵ消滅処理基礎研究のための可変スペクトル場
の開発（II） …… 仁　科　浩二郎（名古屋大学）… 184

EXAFS study of $Zr_{0.80}Gd_{0.20}O_{1.90}$EXAFSによる
$Zr_{0.80}Gd_{0.20}O_{1.90}$の研究 …… 松　井　恒　雄（名古屋大学）… 186

直接熱電変換方式宇宙用原子炉の炉心最適設計 …… 吉　川　栄　和（京　都　大　学）… 188

高ネルギー輸送コードの高度化の研究 …… 石　橋　健　二（九　州　大　学）… 190

知識情報を用いた原子炉の制御システムに関する
研究 …… 工　藤　和　彦（九　州　大　学）… 192

7．プラズマ研究 …… 総括責任者　井　上　信　幸（東　京　大　学）… 194

ＪＦＴ－２Ｍによるプラズマ乱流と輸送の研究 …… 遠　山　潤　志（東　京　大　学）… 195

加速器分析法によるリサイクリングに関する
実験的研究 …… 中　島　　雅（神戸商船大学）… 198

タンデム協力研究

1．核物理・核化学

鉛、ビスマス領域からの核分裂に伴う運動エネルギー
の構造に関する研究 …… 笠　木　次郎太（東　北　大　学）… 201

クリスタルボールによる原子核高スピン状態の
電磁遷移の研究 …… 古　野　興　平（筑　波　大　学）… 202

多陽子移行反応(^{12}C, ^{9}Li)による
陽子過剰核の研究 …… 野　村　　亨（東　京　大　学）… 203

^{100}Ｓｎに近い原子核のγ線分光の研究 …… 小　川　雅　生（東京工業大学）… 204

核分裂における相転移の研究 …… 馬　場　　宏（大　阪　大　学）… 205

^{148}Ｔｂの高スピン状態の研究 …… 郷　農　靖　之（九　州　大　学）… 207

原子核の分子共鳴状態の研究 …… 中　島　孝　夫（九 州 大 学）… 209

2．材料物性・原子分子

輝尽性発光帯の重荷電粒子による発光特性の研究 …… 森　　千鶴夫（名古屋大学）… 210

高速陽子－原子衝突による電子捕獲断面積の研究 …… 小　牧　研一郎（東 京 大 学）… 212

重イオンに対する半導体検出器の応答 …… 木　村　逸　郎（京 都 大 学）… 214

ＬｉＡｌの電気的性質へのＬｉ等の重イオン照射
効果 …… 栗　山　一　男（法 政 大 学）… 216

耐環境強化素子材料の放射線損傷の研究 …… 大　橋　一　利（玉 川 大 学）… 218

高エネルギー銅イオンによる合成石英ガラスの
照射損傷 …… 那　須　昭　一（金沢工業大学）… 220

ＴＩＡＲＡ協力研究

1．イオンビームを用いた生物・医学研究

イオンビーム照射を用いた生体内反応の研究 …… 小　橋　治　通（群 馬 大 学）… 223

植物におけるイオンビーム誘発突然変異に関する
研究 …… 中　井　弘　和（静 岡 大 学）… 225

タマネギ種子根端細胞の生長に対する原研高崎
ヘリウム・イオンビームの影響 …… 大　原　　弘（岡 山 大 学）… 226

タバコ属植物におけるイオンビームの生物効果 …… 井　上　雅　好（京都府立大学）… 229

放射線高抵抗性細菌を用いたイオンビーム損傷の
修復制御系の研究 …… 原　田　和　樹（ＰＬ学園女子短期大学）… 231

2．イオンビームによるラジオアイソトープの生産と利用

アスタチンの化学的性質に関する研究 …… 馬　場　　宏（大 阪 大 学）… 233

3．放射線固体損傷

陽電子内部線源法による半導体関連材料中の
格子欠陥の研究 …… 長谷川　雅　幸（東 北 大 学）… 235

高融点体心立方金属の低温照射 …… 奥田重雄（筑波大学）… 240

イオン照射したダイヤモンド結晶の電子スピン共鳴
評価 …… 磯谷順一（図書館情報大学）… 243

高エネルギー自己イオン照射による
カスケード損傷の研究 …… 関村直人（東京大学）… 245

セラミックス材料の微細構造へのイオン照射効果 …… 坂　公恭（名古屋大学）… 247

複合材料加工法の純鉄への適用 …… 岡田東一（大阪大学）… 249

高エネルギー鉄イオンによる合成石英ガラスの
照射損傷 …… 那須昭一（金沢工業大学）… 251

4．イオンビームを用いた解析

チタンおよびチタン基金属間化合物における拡散の
研究 …… 中嶋英雄（岩手大学）… 254

高性能ビームプロファイルモニターの開発 …… 小林　仁（高エネルギー物理学研究所）… 257

5．イオン照射による物質合成

半絶縁性ガリウムヒ素へのイオンビーム照射に
よる電気的性質の改質 …… 栗山一男（法政大学）… 259

プロジェクト共同研究

1．バックエンド化学研究 …… 総括責任者　田中　知（東京大学）… 261

核分裂で生成する希土類核の崩壊に関する研究 …… 河出　清（名古屋大学）… 263

SmI近接逆パリテイ準位の超微細構造と
同位体シフトのシュタルク効果 …… 堀口隆良（広島大学）… 266

中性子不足アクチノイド核種の核分裂機構の研究 …… 中原弘道（東京都立大学）… 269

重アクチニド及び超アクチニド元素の
気相化学分離法の開発 …… 工藤久昭（新潟大学）… 272

アクチノイド酸化物系の熱力学的性質に関する研究 … 辻　利秀（名古屋大学）… 274

サーメット燃料に関する基礎的研究 …… 佐藤正知（北海道大学）… 277

アクチノイド化合物の気相－固相の平衡に関する研究 … 山　脇　道　夫（東　京　大　学）… 280

添加物入り酸化物燃料の化学的研究に関する研究 …… 藤　野　威　男（東　北　大　学）… 282

アンチモン酸塩イオン交換体によるアクチノイドの
分離に関する研究 …… 辻　　正　道（東京工業大学）… 285

界面電荷移動反応を基礎とするアクチノイドの
溶液化学的研究 …… 木　原　壯　林（京　都　大　学）… 288

アクチノイドイオンの酸溶液中における
放射線誘起酸化還元反応の研究 …… 石　榑　顯　吉（東　京　大　学）… 292

再処理プロセスにおける長寿命核種の
分離制御に関する基礎的研究 …… 鈴　木　篤　之（東　京　大　学）… 295

アクチノイドの固相への吸着およびコロイドとの
相互作用に及ぼす天然有機物の影響 …… 富　永　　健（東　京　大　学）… 297

岩石等に対するアクチニド元素の収着に与える
フミン酸の影響 …… 大　橋　弘　士（北海道大学）… 300

環境同位体による深部地下水の流動特性に
関する研究 …… 嶋　田　　純（筑　波　大　学）… 303

鉱物の表面反応に関する基礎研究 …… 村　上　　隆（愛　媛　大　学）　306

アクチニド元素含有ガラス固化体の
浸出メカニズムに関する研究 …… 古　屋　廣　高（九　州　大　学）… 308

オクロにおけるナチュラルアナログ研究 …… 日　高　　洋（東京都立大学）… 310

天然環境中におけるアクチノイド移行に及ぼす
有機化合物の影響 …… 平　木　敬　三（近　畿　大　学）… 312

2．放射線高度利用研究 …… 総括責任者　勝　村　庸　介（東　京　大　学）… 315

加速器施設の遮蔽基礎データに関する研究 …… 中　村　尚　司（東　北　大　学）… 316

ＴＩＡＲＡにおける^{7}Ｌｉ（ｐ，ｎ）中性子源
スペクトルと荷電粒子生成断面積の測定 …… 馬　場　　護（東　北　大　学）… 318

４０－９０ＭｅＶ領域における中性子放射化
断面積測定実験 …… 今　村　峯　雄（東　京　大　学）… 320

荷電粒子に対する２次中性子生成率の測定 …… 秦　　和　夫（京　都　大　学）… 322

高エネルギーイオンビームの高分子照射効果に
おけるＬＥＴ効果 …… 田　川　清　一（大　阪　大　学）… 323

照射有機固体中におけるラジカル生成の局所分布と
線質効果 …… 吉　田　　宏（北海道大学）… 325

ＰＶＡフィルム中のＴＣＮＢに対する
イオン照射効果（II） …… 平　塚　浩　士（群　馬　大　学）… 327

イオン照射によるミクロ構造変化の高分子固体内分布 … 浜　　義　昌（早稲田大学）… 329

短寿命中性子欠損核の崩壊に関する研究 …… 山　本　　洋（名古屋大学）… 331

ＩＳＯＬを用いた短寿命アイソトープ研究のための
レーザーイオン源の開発 …… 堀　口　隆　良（広　島　大　学）… 333

ＲＩインプランテーションによる有効核半径の研究 … 村　松　久　和（信　州　大　学）… 335

重イオン反跳粒子検出法による軽元素分析法の高度化 … 山　口　貞　衛（東　北　大　学）… 337

In-Situ RBS 分析による固・液界面における
原子の吸・脱着過程の研究 …… 森　田　健　治（名古屋大学）… 339

電子励起および格子励起同時照射下における
$MgAl_2O_4$中の欠陥集合体形成過程 …… 木　下　智　見（九　州　大　学）… 341

水素終端Ｓｉ（100）上Ｇｅの固相エピタキシャル成長 … 城　戸　義　明（立命館大学）… 343

0.75MeV/u H, He イオン衝撃による Fe の LX 線
スペクトル …… 川　面　　澄（京都工芸繊維大学）… 345

炉材料の照射効果解析への PIXE-, RBS-
チャネリング法の応用 …… 川　面　　澄（京都工芸繊維大学）… 347

結晶内原子との小角多重散乱における
高速重イオンの荷電状態 …… 工　藤　　博（筑　波　大　学）… 349

放射線生物学・医学

総括責任者　嶋　昭紘（東京大学・大学院理学系研究科・理学部　教授）

平成６年度の一般共同研究・放射線生物学・医学分野としては７課題が採択されていたが、成果報告書が提出されたのは５課題であった。未提出分の報告書の扱いについては未経験であるので、事務局にお任せする。

５課題のうち課題番号4102の研究は、ヒト脳腫瘍の中性子捕捉療法の改善を目的とした放射線医学分野のもので、申請書にある計画では医療照射を平成６年度に５例行うことになっているが、結果としては実施されなかった。このような変更は、特に医療照射分野ではまま起こりうるものなので、計画の変更に関して担当者の説明が明記されれば、評者の理解を助けることができ、今後改善されるべきことのひとつであろう。

残りの４課題は、放射線生物学分野の研究である。様々な生命現象を研究してゆく過程で、これに放射線をかけたらどうなるか、という素朴な興味がわくことは、極めて当然であろう。地球上の生命はそもそもそのはじめから、放射線の影響下にあったと考えられ、生命は放射線と共存するすべを獲得し維持してきたと考えられるからである。

一口に放射線といっても電離放射線と紫外線とでは、生物作用機構が大変違うことは既によく知られている。紫外線を照射するには、殺菌灯など安価な線源が身近にあり、誰もが気軽に照射効果を調べることが出来る。しかし、紫外線を使う場合、その物理的な性質特に透過性の問題から、ものの表面に対する効果しか調べることが出来ない。一方、Ｘ線やガンマー線いわんや中性子線などの粒子線の線源が身近にある生物関連研究者はむしろまれである。放射線生物作用を調べたいが身近に線源が無い人々に、公的な研究機関が共同利用という形態で研究協力することは望ましい研究支援であるといえる。

このような研究支援を単なる便宜供与に終わらせることなく、専門分野の学問的な吟味に耐えるきちんとした研究結果を公表し、真理の探究を通して人類社会に貢献するためには、共同利用研究の在り方を常に最適化する努力を継続する必要があろう。このためには担当機関に専門の研究者を常駐させ、共同利用研究の採択に先立ち申請内容（研究計画）を専門分野の最新の知識に照らして吟味し、必要なら研究計画の見直しを求める等のやりとりを申請者との間で行うことが考えられる。いうまでもなく、この過程が研究への干渉との誤解を招くことがないよう、十分慎重に対処せねばならない。

採択された共同研究課題が走り出した後も、協力機関に常駐する専門研究者と研究担当者は研究の進捗状況を常に協議し、共同研究が無駄な実験の繰り返しに終わらないように配慮する必要があろう。研究課題の採択予備審査から実験終了・成果公表まで、協力機関に専門研究者が常駐することが強く求められる所以である。もとより１人の専門研究者が守備しうる研究範囲は限られており、外部の多くの研究者の支援は必須であろう。

^{64}Copper Metabolism in LEC rats

ＬＥＣラットにおける銅代謝異常の解析

研究代表者　岡安多香子　（北海道教育大学札幌校）

１．目的

Ｗｉｌｓｏｎ病は遺伝的欠損により進行性に肝臓内に銅が蓄積するため肝障害を来し、進行性レンズ核変性症等をきたす疾患である。ＬＥＣラットは晩発性に劇症肝炎を自然発生する。近年我々は、ＬＥＣラットの肝臓に銅が異常蓄積している事を証明し、ＬＥＣラットはＷｉｌｓｏｎ病のモデル動物として有効である事を発表した。平成４年度の報告書に示すように、銅蓄積の原因は経口投与された^{64}Cu－酢酸銅の血液・胆汁中への排泄障害である事が明かとなった。平成５年度には、^{64}Ｃｕを静脈注射した場合の肝臓への取り込みはＬＥＣラットが対照のＬＥＡラットの４倍と銅蓄積が顕著であり、細胞内ではＬＥＣラット肝臓のみサイトゾール分画に多く存在し、腎臓では両ラットともサイトソールが主である事が示された。平成６年度は、サイトゾールをSephdexG-75によりゲル濾過ｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾑで分画し、両ラットの銅結合蛋白の性質を検討した。

２．結果

①　ＬＥＡのG-75ｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾑ（Fig.１）

ＬＥＡでは、280nmの吸光度ではVoidに大きなピークを示し、Ve160ml付近にsholderを形成した。coldの亜鉛と銅はVoidに大きなピークとVe210ml付近に小さなピークを形成した。^{64}ＣｕはVe160mlと210ml付近にピークを形成した。Ve160mlのピークは分子量と活性よりSupeoxide dismutaseと考えられ、Ve210mlのピークはメタロチオネイン（ＭＴ）と考えられた。

②　ＬＥＣのG-75ｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾑ（Fig.２）

ＬＥＣラットでは280nmの吸光度はVoidの他にＭＴ分画にピークを形成した。ＳＯＤ部分に^{64}ＣｕのピークがはっきしないのがＬＥＡとの大きな差であった。ＭＴ分画ではcoldの亜鉛より銅が約６倍含まれ、^{64}ＣｕもＬＥＡよりおおきなピークとなったのが特徴的であった。

３．まとめ

肝臓サイトゾールのSephadexクロマトではＬＥＣラットではＭＴ分画でcold銅とhot銅の含量が顕著に高かった。ＬＥＡにみとめられたＳＯＤ分画へのhot銅の集積がＬＥＣラットではみられなかった。以上の結果よりＬＥＣラットでは蓄積した銅は大部分がＭＴと結合している事が明かとなった。

４．成果の発表

１）岡安他、1993年ＬＥＣラット研究会
２）岡安他、1993年先天代謝異常学会

研究施設と装置名

ＪＲＲ－４　Ｔパイプ　（東海）

研究分野

医学

Fig.1 Sephadex G-75 elution profile of LEA rat liver cytosol

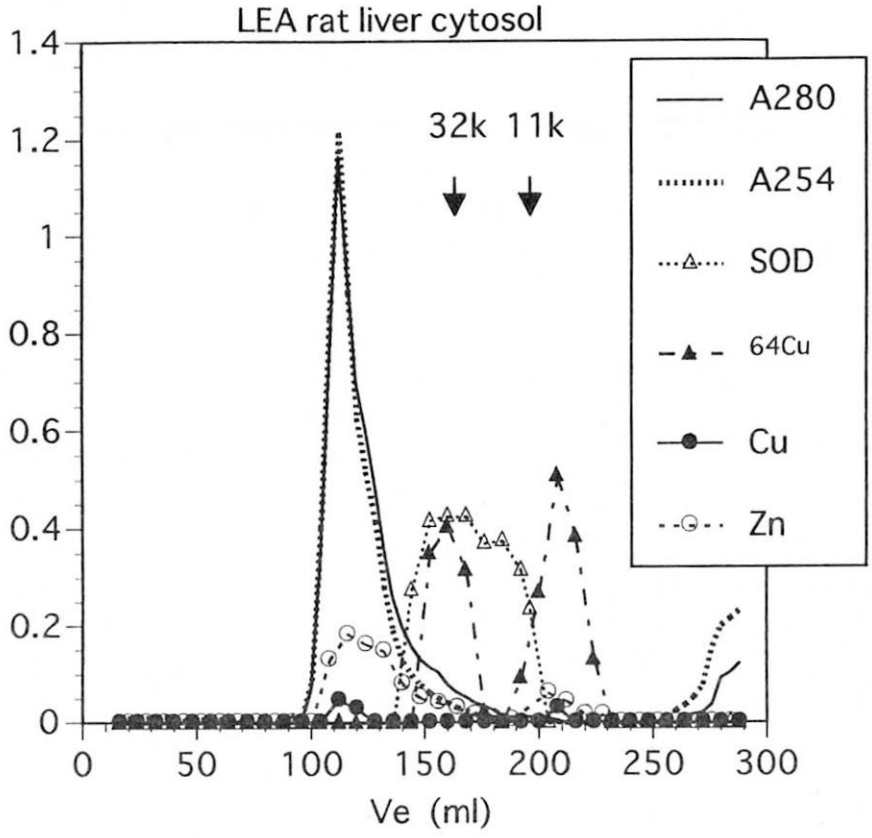
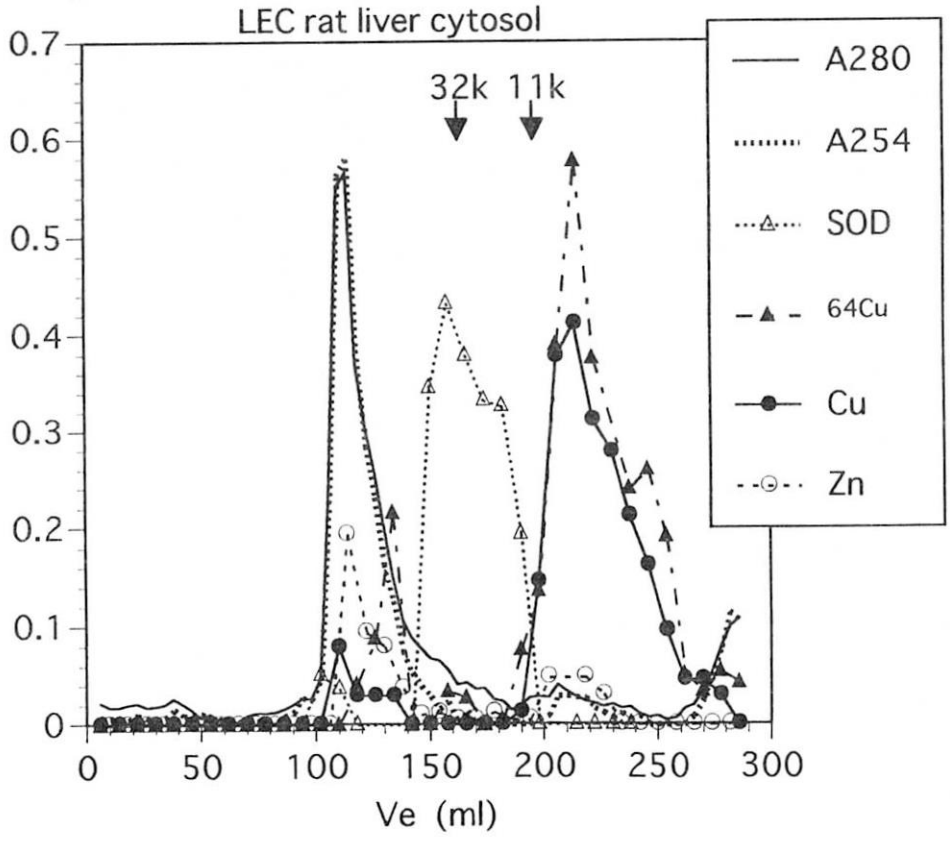


Fig.2 Sephadex G-75 elution profile of LEC rat liver cytosol



Development of the apparatus of general anesthesia for neutron capture therapy in rat experimental brain tumor and measurement of radiation dose

ラットの実験脳腫瘍に対する中性子照射用全身麻酔装置の開発と線量測定

Tadao Nose, Akira Matsumura, Kunio Nakagawa, Yasushi Shibata,
Tetsuya Yamamoto, Yoshihiko Yoshii, Takashi Yamada, Yoshinori Hayakawa[1]
Department of Neurosurgery, Institute of Clinical Medicine, University of Tsukuba
Proton Beam Research Center, University of Tsukuba[1]

1. 研究目的

本研究では脳腫瘍に対する中性子捕捉療法の改善を目的とした新しい化合物の開発を目指している。新しい化合物については腫瘍集積性のあるポルフィリンにborocaptatae (BSH) を結合させた化合物を開発中であり、その生体内動態については磁気共鳴画像装置 (MRI) による経時的変化の観察や誘導プラズマ結合分光分析装置 (ICP) を用いて正常脳、腫瘍、皮膚、肝臓、腎臓、脾臓の含有濃度を測定した。

一方、JRR2号炉を用いた実験としては実際にラットの脳内に移植した脳腫瘍に新しいボロン化合物を投与し、そこに熱中性子を照射してその治療効果を判定することを目的としている。そのための基礎実験としてラット照射用の全身麻酔管理下照射装置を開発し、そこにファントムを入れて中性子の flux を脳内、頭部、体幹の各部位にて測定して生物照射の基礎データを得たので報告する。

2. 方法、結果

まず、全身麻酔下照射装置としては２０ｘ２０ｘ２５ｃｍの照射箱を厚さ５ｍｍのテフロンにて作製した。中性子照射孔側は厚さ２ｍｍとし、熱中性束の減衰を最小限にするよう工夫した。照射箱の内部にはスライド式の台を二段に入れ、頭部は中性子照射孔に対し４５度下向きに傾けて中性子が効率よく頭部に照射できるようにした。口腔から顔面、眼球にかけては中性子を遮蔽する目的にてリチウムゴムにてマスクを作製した。麻酔は麻酔ガスをこの箱内を循環するように取り入れと排出孔を設け、Ｆ回路にて照射室外から麻酔管理ができるようにした。本装置には重量１００ｇ程度であれば６匹、重量約５００ｇ程度のラットであれば４匹納めることができる。今回は約３５０ｇから５００ｇ程度の雌雄フィッシャー３４４系ラットをネンブタールの過量麻酔にて安楽死させ、これをファントムモデルとして用いた。実験前日にあらかじめ、全身麻酔下に皮膚切開の後に頭蓋骨にドリルにて穿頭孔を設け、直径0.25ｍｍの金線を脳内に深さ5mm挿入しておき、皮下に埋没するように閉創した。実験当日は頭皮上からさらに長さ５ｃｍの金線を体幹に向けて中性子の線束と平行になるように置いた。

今回のファントム実験では照射時間は定格出力運転時間にて８４分とし、照射後に金線を取りだし熱中性子束の測定を行った。測定方法は原研利用課の開発した$\beta-\gamma$同時計数装置による金線の放射能測定により行い、中性子束の計算は利用課の開発したソフトウエアーを用いた。

結果としては脳内５ｍｍの深さでは熱中性子束は平均 2.33+ 0.67 E+08 n/cm2・sec であり、頭皮では 4.64+ 0.62 E+08 n/cm2・sec だった。脳内／頭皮の熱中性子束比は 0.50 + 0.09 であり、脳内の熱中性束は同じ部位の頭皮に比して半分に減衰することが明らかとなった。また、通常の医療照射における表面線量は１０E+08 n/cm2・sec 程度とされており、テフロンによる減衰の影響が考えられた。今後、この基礎データをもとに生物照射の際の熱中性子束を計算し、治療実験を来年度に行っていく予定である。

また、ラット自体の放射能減衰曲線についてはガンマ線線量率は４日間でback ground (B.G.) まで低下し、この減衰はほぼ Na-24 (半減期 15.02hr) の減衰に近似した。ベータ線は頭部に強いスポットが存在したが、１２日後に B.G. の２倍程度となった。

3. 考察、結論

今回の実験より、ラットを用いた熱中性子の生物照射の基礎データが得られ、今後新しい化合物による治療評価の検討が可能となるであろう。さらには生物照射における生物自体の放射化活性においてもその減衰率が測定され、照射後の生物の取り扱いについてもその管理方法が明らかとなってきた。

原子炉：JRR-2　　装置：サーマルコラム　　分野：中性子ラジオグラフィー（医学）

今後、脳腫瘍に対する熱中性子を用いた医療照射の化合物の改善、さらには熱外中性子による治療法の開発にはまず生物を用いた基礎的検討が学術的にも倫理的にも不可欠であり、この実験結果は今後の研究の基礎的データとして貴重な結果をもたらしたと考えられる。

ウラン濃縮菌の放射線変異法による高性能化
Enhancement of Uranium-accumulating Ability of Microorganisms by Irradiation

坂口孝司、　中島　暉、　鶴田猛彦（宮崎医科大学医学部）

当研究室では、ここ二十数年来、金属元素の生体濃縮について、生化学、錯体化学、物理化学、微生物生理学、生物工学などの学際的観点から研究を進めているが、その研究過程で、Streptomyces viridochromogenes, Streptomyces albus, Bacillus subtilisなどの微生物がウランを選択的に、しかもきわめて効率的に自分の体内に濃縮できる能力を持っていることをを見出した。一方、Streptomyces obiraceus, Zooglea namigeraなどの菌種はトリウムに対して優れた濃縮能を示すことも明らかになった。当研究室では、これらの微生物が持っている優れた金属濃縮能を利用して、ウラン、トリウムなどの核燃料物質の回収資源化、含核燃料物質廃水の処理ができるのではないかと考え、そのバイオプロセッシングの可能性について種々の角度から総合的解析を試みている。現在、動燃人形峠事業所の協力を得て、これらの微生物を利用する未利用ウラン資源の回収、核燃料精錬、加工に伴って排出される放射性核種の回収除去試験を試み、好結果を得ている。昨年度は、当研究室で選抜したウラン濃縮菌のウラン濃縮能をさらに向上させるため、電子線照射による変異株の誘発を試みた。その結果、電子線を10～200 Gy照射した５Ｗ－２菌のウラン濃縮能が、無照射菌に比べて３～５％程度上昇することを認めた。そこで、今年度は、さらに広範囲の分離菌について電子線照射を行った。

試験管で斜面培養した５Ｗ－２菌（当研究室で選抜した高性能ウラン濃縮菌）及び対照菌（Saccharomyces cerevisiae）に、日本原子力研究所高崎研究所の一号加速器で電子線（加速電圧 2 MeV）を一定時間照射し、照射菌のウラン濃縮能を調べた。即ち、電子線照射後培地中で３日間培養した微生物菌体を、20 ppmのウランを含む水溶液 100 ml （pH 6）に１時間懸濁し、ウランを濃縮させた。菌体は、ろ過集積し、充分水洗した後、凍結乾燥し、ポリ袋に封入して、非破壊放射化分析法によりウランを定量した。すなわち、JRR-4 炉気送管を使って、試料に 4.5×10^{13} n/cm^2・secの熱中性子を５分間照射し、２～３日間冷却した後、^{239}Np（半減期 3.75日、228, 277 KeV）のγ線の強度を測定した。

電子線照射した６種の分離菌及び保存菌株 Saccharomyces cerevisiae のウラン濃縮量を表１に示した。表１に示したように保存菌株については、電子線の低線量照射で５％程度のウラン濃縮能の向上が認められた。しかし、分離菌については電子線照射によるウラン濃縮能の向上は認められなかった。供試菌のうち１Ｗ－２菌及び５Ｗ－５菌に、電子線照射による生育阻害がみとめられた。

以上のように、微生物の中には、電子線に対して感受性の高いものと、低いものとが存在することから、電子線照射による高性能株の誘発については、今後さらに系統的に解析を行いたいと考えている。

研究施設と装置名
一号加速器、ＪＲＲ－４炉

研究分野
生物照射効果・放射化分析

表１．　電子線照射によるウラン濃縮高性能変異株の誘発

電子線照射量 (Gy)	1W－12菌		2S－4菌		4S6－3菌		5W1－5菌	
	菌体収量(g)	ウラン濃縮率 (%)	菌体収量(g)	ウラン濃縮率 (%)	菌体収量(g)	ウラン濃縮率 (%)	菌体収量(g)	ウラン濃縮率 (%)
0	0.153	91.2	0.156	98.3	0.084	94.2	0.083	89.7
10	0.108	89.1	0.142	97.9	0.113	93.2	0.071	91.9
20	0.105	89.8	0.161	97.9	0.061	95.2	0.072	93.2
40	0.118	89.1	0.167	97.5	0.072	92.6	0.077	90.4
80	0.146	88.3	0.142	97.2	0.079	94.1	0.077	90.2
100	0.138	87.3	0.138	98.0	0.100	91.6	0.081	88.6
200	0.161	87.7	0.150	97.7	0.107	95.2	0.087	86.1
400	-----	----	0.172	96.3	0.159	95.3	0.076	89.9
800	-----	----	0.137	97.5	0.072	96.9	-----	----
1000	-----	----	0.134	96.4	0.073	94.8	-----	----
2000	-----	----	0.153	97.1	0.097	96.2	-----	----

電子線照射量 (Gy)	5S2－1菌		5S4－1菌		Saccharomyces cerevisiae	
	菌体収量(g)	ウラン濃縮率 (%)	菌体収量(g)	ウラン濃縮率 (%)	菌体収量 (g)	ウラン濃縮率 (%)
0	0.163	98.7	0.082	99.7	0.239	37.0
10	0.136	98.5	0.085	95.6	0.215	39.2
20	0.171	95.8	0.072	96.5	0.236	42.2
40	0.142	98.8	0.102	98.2	0.223	37.4
80	0.162	96.9	0.095	98.2	0.223	38.7
100	0.157	98.2	0.086	98.1	0.227	38.2
200	0.156	97.5	0.075	98.2	0.241	35.9
400	0.203	97.0	0.079	96.8	0.236	33.4
800	0.161	99.0	0.083	97.6	0.222	33.1
1000	0.162	98.7	0.079	98.2	0.248	34.5
2000	0.161	98.1	0.083	99.8	0.229	33.8

試験管で斜面培養した菌叢に，日本原子力研究所高崎研究所１号加速器で，電子線（加速電圧２Ｍｅｖ）を一定時間照射した．なお，菌体のウラン濃縮能は，２０ｐｐｍのウランを含む水溶液１００ｍｌ（ｐＨ　６）に，生菌体（乾重量として１５ｍｇ）を室温で，１時間撹拌接触させ，上清液のウラン量から求めた．

穀類及び二・三の園芸植物に対する放射線の影響

Effects of γ-Irradiation on the Growth of Grain Crops and Some Horticultural Plants

研究代表者　稲永醇二　（鹿児島大学農学部）
研究協力者　宮里　満・坂田祐介・石黒悦爾・樗木直也・西山安夫・
小川幸春・前田雅大　（鹿児島大学農学部）

1．はじめに

農作物と園芸作物への放射線照射の影響を調べる研究の一環として，これまで穀類や野菜類，あるいは観賞植物類の種子，球根，幼苗などに^{60}Coを線源としてγ線を照射してきた．これらの結果種子発芽阻害の指標となる限界線量は，作物の種や品種によって異なり，阻害効果が現れ始める線量は出芽率の方が発芽率より低いことを明らかにした．また，照射した幼苗の草姿や生体重へ及ぼす阻害も植物により異なり，ある線量以上になると顕著に発現する傾向を認めるとともに，その程度は線量に比例して，モザイク症状，変形葉，矮化，芯止まりの順に拡大することを示した．

前年度は，コムギ種子に温度条件を変えて照射し，品種間で放射線感受性が異なり，感受性は温度依存的であること，およびツバキ，ツツジ，シャクナゲ，キクを培養して得た胚様体や多芽体に照射し，線量の増加に伴い再分化ならびに発達の遅延や障害を引き起こすことを明らかにした．

本年度は，イネ種子への照射が発芽後の生育，特に根の活力に及ぼす影響と，二三の園芸植物の培養胚様体と多芽体への照射が，再分化と発達にに及ぼす影響を再度調査した．なお，前年度の照射で得られた変異体の特徴を追跡した．

2．材料および実験方法

イネの品種としては，コシヒカリを用いた．通常の貯蔵条件で保存した種子に，1994年11月，日本原子力研究所東海研究所の^{60}Coを線源とするγ線を線量率97Gy/hで，100，200，300，400Gyの4段階の線量照射をした．また照射時の温度は，常温と低温の二つの条件で行った．

播種した種子は5日後に発芽率の調査を行い，その後水耕栽培した．14日後に生育調査を行い，17日後に根を基部より切断し試料とした．^{42}Kを用いる方法でKの吸収速度を測定し，密栓したフラスコの中に満たした水中での酸素消費量から呼吸量を求めた．

園芸植物の材料としては，ツバキ属ツバキ節のトウツバキの胚珠培養で得られた胚様体と，常緑ツツジの平戸つつじと無鱗片シャクナゲの成長点培養によって得られた多芽体を用いた．

1994年10月，これらに 0.22PBqの^{60}Coを線源とするγ線で50，100，200，400Gyの，4段階の照射を行った．照射後，ツバキ胚様体は5㎜角に切りわけ，ＮＡＡ4㎎/lを含むＭＳ培地に，またツツジとシャクナゲ多芽体は1芽ずつ切り取り，ゼアチン1㎎/lを含むアンダーソン培地にそれぞれ置床した．培地を2か月毎に更新し，照射6か月後の胚様体と多芽体の生育状況（生存率，障害・変異の程度）を調査した．

3．結果ならびに考察

3.1.　イネ種子に対するγ線照射が発芽後の植物の根の活力に与える影響

（樗木・石黒・宮里・小川・西山）

発芽率は常温，低温照射とも線量によって影響を受けず，95%以上であった．

常温照射では，草丈，根長とも照射線量の増加とともに小さくなり，葉の枚数は増加した．植物体の乾物重も線量の増加とともに減少し，とくに300Gy 以上で顕著だった（表1）．

表1．常温で照射したイネの生育状況．

照射線量 (Gy)	草丈 (cm)	根長 (cm)	葉数	乾物重 (mg／個体)
対照	22.4	15.8	2.2	20.2
100	21.0	13.5	2.2	18.0
200	19.9	13.0	2.3	19.2
300	17.9	10.9	2.3	16.0
400	14.7	9.0	2.4	13.2

低温照射では，草丈は 300Gy以上，根長は 400Gyで小さくなった．葉数については対照区が照射した区に比べて有意に少なかったが，線量との関係は明らかでなかった．植物体の乾物重は 300Gy以上の区で減少した（表2）．

常温照射では，根の呼吸量は照射線量の増加とともに増加した．K吸収量については，一定の傾向は認められなかった．

低温照射では，根の呼吸量については，一定の

研究施設と装置名
東海コバルト60照射室

研究分野
生物照射効果・医学応用研究

表2．低温で照射したイネの生育状況.

照射線量 (Gy)	草丈 (cm)	根長 (cm)	葉数	乾物重 (mg／個体)
対照	22.4	15.8	2.2	20.2
100	21.0	13.5	2.2	18.0
200	19.9	13.0	2.3	19.2
300	17.9	10.9	2.3	16.0
400	14.7	9.0	2.4	13.2

傾向は認められなかった．K吸収量については，照射区は対照区に比べて低かったが，照射線量との関係ははっきりしなかった（表3）．

表3．γ線で照射したイネの根の活力.

照射条件 (Gy)		呼吸量 (O_2mg/g·h)	K吸収量 (μmol/g·h)
常温照射	対照	8.87	23.5
	100	9.18	14.2
	200	9.82	22.7
	300	9.98	25.4
	400	10.74	21.4
低温照射	対照	7.96	28.2
	100	7.40	17.5
	200	7.77	18.3
	300	7.79	19.5
	400	8.25	12.3

3.2.　二・三の園芸植物の胚様体と多芽体に対するγ線照射の影響　（坂田・稲永・前田）

トウツバキの胚様体ならびに平戸つつじと無鱗片シャクナゲの多芽体への照射6か月後の生存率を表4に示す．照射線量の増加にともない生存率は低くなる傾向を示し，トウツバキの胚様体は，200Gy で，また平戸つつじと無鱗片シャクナゲは400Gy で，10%程度に低下した．この結果は前年度のそれとほぼ軌を一つにしており，代表的木本性花木類の培養組織体への致死線量は，この辺にあると思われる．

生存した個体の生育は図1に示すように，トウツバキでは，50Gy区で対照区と同じ正常な茎葉の分化が認められたのに対し，200Gy区では分化はまったく認められなかった．これに対し平戸つつじと無鱗片シャクナゲでは，100Gyまでの線量区で正常な茎葉を持つシュートに分化したが，200Gy以上の線量区で，葉緑素を欠くやや細長の捩じれた葉を持つ苗条に化した．今後，生存した個体

表4．γ線照射した園芸植物培養体の生存率.

照射線量 (Gy)	トウツバキ	平戸つつじ	無鱗片シャクナゲ
対照	90(%)	95(%)	98(%)
50	66	88	90
100	55	62	74
200	12	44	32
400	0	7	10

を引き続き培養し小植物体を得ることになるが，小葉性や矮性など，観賞花木にとって有用な変異の出現が期待される．

前年度に照射し，その後の継代培養で得られた変異体の一例を図2に示す．トウツバキでは目立った変異体は得られなかったが，平戸つつじでは100Gy 区で60外植体中4個体，200Gy区で55外植体中2個体の，小葉で節間の詰まったいわゆる八つ房性の変異体が得られた．また，無鱗片シャクナゲでは50Gy区で55外植体中1個体，100Gy区で67外植体中3個体，200Gy区で85外植体中6個体の，小葉で叢性を示す個体が得られた．これらの変異性は，培養システム由来なのかあるいはγ線照射由来なのを明らかにするとともに，形質の有用性を今後検討する．

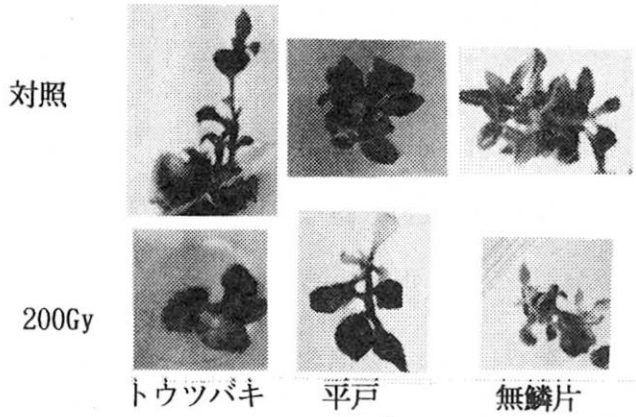


図1．γ線照射した園芸植物培養体の生育状況.

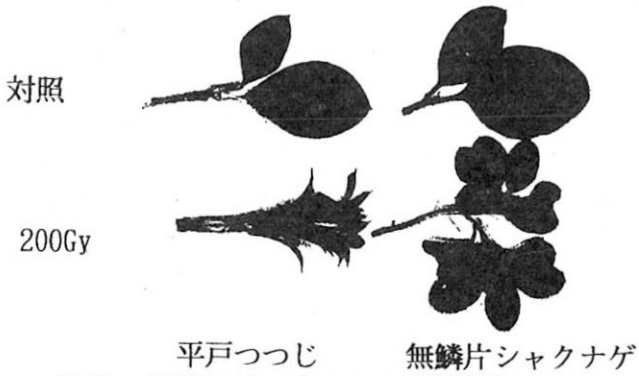


図2．継代培養で得られた変異個体.

乳酸脱水素酵素アイソザイムに対する低線量照射効果

Effect of Low-dose Acute Electron Irradiation on the Activity of Lactate Dehydrogenase Isozymes

太田顕成、松林　隆、劉　暁嵐
北里大学医学部放射線科学

Akishige Ohta, Takashi Matsubayashi and Liu Xiao-Lan
Depar ment Of Radiology, Kitasato University School of Medicine, Sagamihara, Kanagawa, 228 Japan

1．はじめに

最近、低線量放射線に応答する生体機能のメカニズムに関して、低線量放射線照射による老化抑制機能の活性化、DNA損傷修復機構の活性化、免疫機能の活性化および放射線抵抗性の誘導などの研究報告がなされた。

我々は、昨年度の本報告において、乳酸脱水素酵素のアイソザイムに対する低線量電子線照射の実験結果について述べた。昨年度までの実験では、使用したコッククロフト・ワルトン型の出力0.1mAでは、一番低いところで２０Gyまでしか照射できなかったが、今年度は0.01mAの出力で照射できるように工夫していただいた結果、5Gyまでのデータを得ることができた。生体内(in vivo)および試験管内(in　vitro)実験における低線量の概念の線量範囲は、それぞれ0.05～2Gyおよび2Gy～30Gyであると考えられるので、今回の我々の実験にとっては最適な条件が整えられた事になった。

2．実験と方法

［LDHアイソザイム］　実験に用いた乳酸脱水素酵素(EC　1.1.1.27,LDH)は、次の反応を触媒する。

$$C_3H_6O_3 + NAD^+ \Leftrightarrow C_3H_4O_3 + NADH + H^+$$

LDHは、単分子が４個組合わさってできた４量体の高分子で、その分子量は約140、000である。単分子は、二つの異なるポリペプチド鎖からなり、それぞれH型およびM型と呼ばれている。

LDHには、H型とM型の組み合わせによって五つのisozyme(M_4, M_3H_1, M_2H_2, M_1H_3, H_4)がある。この実験では、豚心臓、鶏心臓および兎筋肉から単離精製されたLDH-H_4，LDH-M_4および$LDH\text{-}M_3H_1$の３種類のアイソザイムを用いて低線量に対する反応性を調べた。

［電子線照射］

照射には、日本原子力研究所・高崎研究所のコッククロフト・ワルトン型１号加速器から発生する3MeVの電子線が使用された。

［酵素活性の測定］

LDH活性は、ピルビン酸が乳酸に還元される際に生成するNADH分子の304nmにおける吸光度の減少速度を計測して測定した。

［SH基の測定］

LDH 分子中のSH基の量は、Elmanの方法に従って測定した。

3．結果と考察

図１A，BおよびCは、LDH-H_1，LDH-M_1および$LDH\text{-}M_3H_1$を濃度の異なる３種類の溶液を電子線で照射したときの線量一効果曲線を示す。

研究施設と装置名

高崎研・１号加速器

研究分野

医学放射線生物

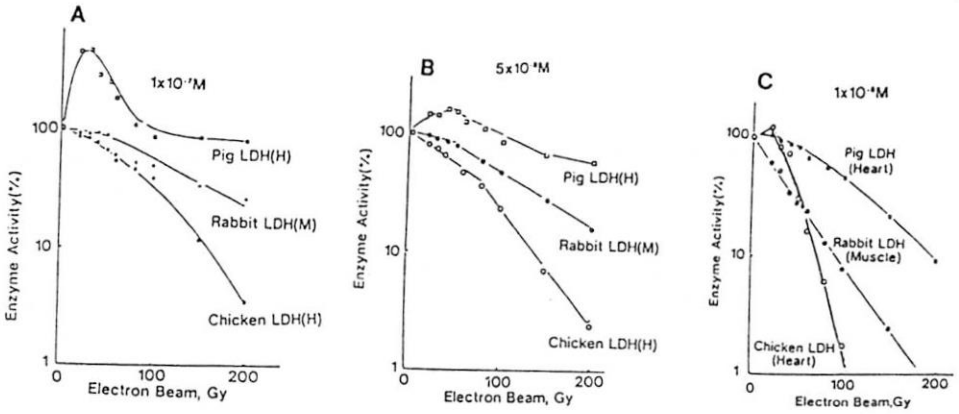


図1. Effect of electron irradiation on the rate of pyrvate reduction by chicken heart lactate dehydrogenase(○ — ○), pig heart lactate dehydrogenase(□ — □) and rabbit muscle lactate dehydrogenase(● — ●). The value of the enzyme activity is a mean value from three separate measurements. Enzyme concentration:1x10⁻⁶M(A), 5x10⁻⁸M(B) and 1x10⁻⁷M(C).

この実験結果から次の４つの点が明らかになった。

1）酵素濃度が高い溶液は、濃度の低い溶液よりも放射線に対する感受性が低い。

2）LDH-M_4はLDH-H_4よりも放射線に対して安定である。

3）LDH-M_4およびLDH-H_4酵素は、LDH-M_3H_1に比べて放射線に対して安定である。

4）LDH-M_4では、低線量域において「低線量効果」に相当する酵素機能の亢進が認められた。

図２A、B およびCは、電子線を照射した酵素分子中のSHを測定した時の、線量－効果曲線を示す。酵素活性の測定では、電子線照射に安定であったLDH-M4中のSH基は照射による変動は小さく、逆に、電子線照射で容易に失活したLDH-M3H1中のSH基は照射によって増加した。また、LDH-H4酵素のSH基は、低線量域では増加し、逆に80Gy以上の高線量では減少した。

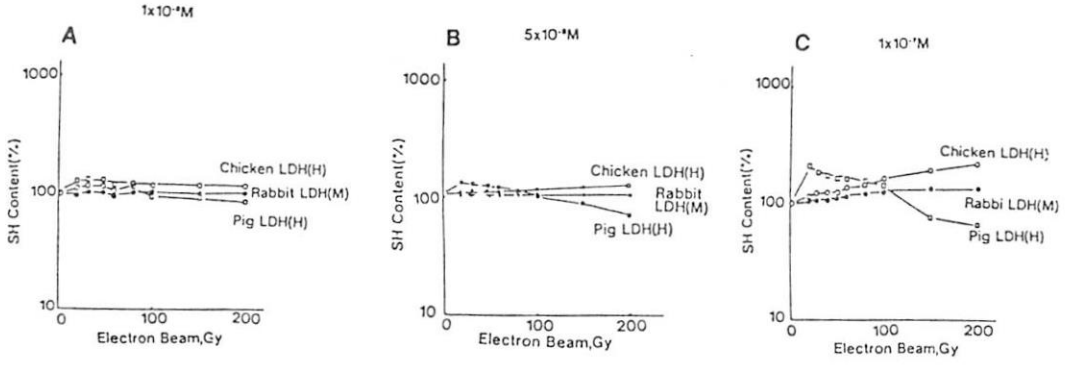


図２. Effect of electron irradiation on the content of SH group of chicken heart lactate dehydrogenase(○ — ○), pig heart lactate dehydrogenase(□ -- □) and rabbit muscle lactate dehydrogenase(● — ●). Enzyme concentration:1x10⁻⁶M(A), 5x10⁻⁸M(B) and 1x10⁻⁷M(C).

４．成果の発表

第６回日中放射線化学会、１９９４年、１１月６日－１０日、抄録ｐ８－１５、

放射化分析利用

総括責任者　木村　幹（青山学院大学・理工学部　教授）

原子炉は巾広く利用できる上質の中性子源である。今期の本グループの研究も概観すると、中性子放射化によるトレーサー調整とその広範な利用の研究と、多分野にわたる中性子放射化分析を利用する研究とから成り、まさに原子炉とその周辺設備をはじめとする施設提供側の地道な努力と利用研究側の成果とががっちりと組合っていると言えよう。一方、本研究領域の利用者の多くが、現行の JRR-2, 3M, 4 のフルエンス率、フルエンスでおおむね満足している中で、隕石中の^{53}Mnの定量では一段と厳しい質的かつ量的条件が課せられ、そのような照射場の探索が行われた。さらに日本全体を見渡して、その課せられた厳しい条件を越えていく場の設定の必要性を訴えておきたい。またJRR-4は一時休止に入ると聞いており、個々の研究がその休止によって途切れることのないようJRR-3M照射場のさらなる整備を希望するとともに、JRR-4の改造、再利用については、利用者側として欲する条件を集約することが早急に行われるべきであり、放射化分析研究会および原研の委託を受け放射線照射振興協会がその役割の一端を担っていることは喜ばしいことであり、より広範囲な照射条件に、京大炉、立教炉なども含めた形で、的確に対応するものであってほしい。

さて成果のうち、放射化・トレーサー調整利用ではランタノイドの溶媒抽出関連のものが４件あり、現在までよく利用されているリン酸系抽出試薬TOPO, 最近含リン試薬に代り盛んに研究されるようになった含窒素抽出試薬の共存する系およびその大環状試薬などによる抽出特性が調べられた。また、癌細胞に集積するプレオマイシンの放射性ロジウムキレート調整のため～100 MBqの^{105}Rhがつくられた。放射性トレーサーの利用では、系に加える量を低く抑えられる利点は大きい。

放射化分析は今年度も、医学・生物学、環境化学、宇宙・地球化学、材料・工学と多方面で着実に利用された。海水・プランクトン・ホタテ貝中のカドミウムの比較、特にホタテ貝中腸腺への濃縮、紅藻ソゾ属放射化後^{82}Brを含む化合物の分離同定、^{82}Br培地で培養後分離同定にイメージングプレートの利用、正常馬と脾臓摘出馬の比較、アクチバブルトレーサーとして^{50}Cr標識血液の利用による赤血球総量の測定と休息時の脾臓内赤血球量測定の可能性、牛甲状腺あたり長半減期^{129}Ｉと^{127}Ｉの定量、ポーランド土壌・底質中の有機態ハロゲンの定量、有機態塩素濃度と既知（人工）有機態塩素濃度が必ずしも比例的でないことから天然生成文の示唆、非平衡普通コンドライト中のレニウム、オスミウム、イリジウムの定量と三元素の挙動、南極みずほ氷床から得られた極少量の宇宙塵のINAA、有馬型温泉の成因、海洋堆積物中の20元素、海洋底噴出物のパラジウム、LSI中のウラン、トリウムの定量、鋼、亜鉛を含む樹脂の合成とその放射性核種の吸着除去、それにP/T境界面のような古環境試料と現在の環境試料について適当な試料を得る試みがなされ、それぞれイリジウム、臭素が定量された。適切な試料を求める努力と超微量にまで及ぶ定量結果の正確さの徹底的追求とから得られたデータは、きっとその研究領域の発展に寄与するであろう。

Synergic Extraction of La(Ⅲ) and Lu(Ⅲ) with Versatic 10 and 5,6-Dimethyl-1,10-Phenanthroline

バーサティック10と5,6-ジメチル-1,10-フェナントロリンによるLa(Ⅲ)とLu(Ⅲ)の協同効果抽出

S.Nakamura, K.Akiba

Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University

1. Introduction

Extraction of rare earth elements has been performed by using various kinds of extractants. A bulky alkyl carboxylic acid, Versatic 10 (VA10), has been employed in industrial separation, while the extractabilities for rare earths are rather low, compared with organo-phosphate extractants. The synergic extraction enhancement with a neutral bidentate ligand, 5,6-dimethyl-1,10-phenanthroline (dmp), has been previously investigated.

The present report related to the distribution behavior of dmp and the synergic extraction of the lightest and the heaviest lanthanoids, La(III) and Lu(III).

2. Experimental

Distribution of dmp

An aqueous solution (10 cm^3) containing 0.1 M (M = mol dm^{-3}) $NaNO_3$ buffered with 5×10^{-3} M piperazine-1,4-bis(2-ethanesulfonic acid) (PIPES) and a benzene solution (10 cm^3) containing dmp alone and in the presence of VA10 were shaken for 30 min at 25°C. The dmp concentration in the organic phase was determined after stripping into 0.1 M HCl by the measurement of the absorbance of protonated dmp at 285 nm. On the other hand, dmp in the aqueous phase was extracted into fresh benzene at high pH around 12 adjusted with an NaOH solution, stripped into 0.1 M HCl, and determined by measuring the absorbance at 285 nm.

Extraction of lanthanoids(III)

Radioisotopes, ^{140}La and ^{177}Lu, used as tracers, were produced by neutron irradiation of 0.1-5 mg of each oxide in JRR-4 at a thermal neutron flux of 5.5×10^{13} n $cm^{-2}s^{-1}$ for 6 h. An aqueous solution (4 cm^3) containing 10^{-5} M lanthanoid(III) labeled with its radioisotope and a benzene solution (4 cm^3) containing VA10 and dmp were shaken for 1 h at 25°C. After centrifugal phase separation, the γ-activity of each phase was measured with a NaI(Tl) well-type scintillation detector. The pH of the aqueous phase was adjusted with 5×10^{-3} M PIPES and NaOH solutions. Ionic strength was kept at 0.1 with sodium nitrate.

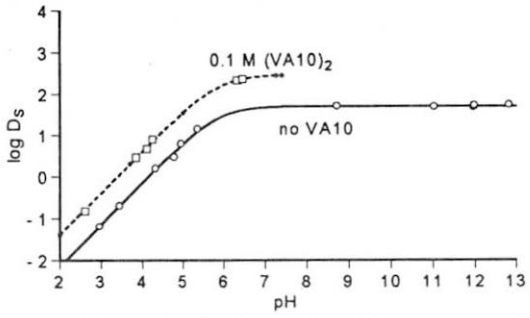


Figure 1. The distribution ratio of dmp between benzene and the aqueous solution.

3. Results and discussion

Distribution behavior of dmp

Dmp distributes between aqueous and organic solutions, forming protonated species in the aqueous phase. Figure 1 shows the distribution ratio (D_S) of dmp (S) as a function of pH. The value of log D_S increased linearly with increasing pH and then became plateau in the higher pH region. The distribution ratio of dmp can be expressed as,

$$D_S = \frac{[S]_{org}}{[S]_{aq} + [HS^+]_{aq}} = \frac{P_S}{1 + [H^+]_{aq} / K_{HS}} \qquad (1)$$

where P_S and K_{HS} denote the partition coefficient of dmp and the acid dissociation constant of protonated dmp, respectively. The values of P_S and K_{HS} were evaluated by a least-squares fitting method based on Eq.(1) as 1.70 for log P_S and -5.85 for log K_{HS}. The variation in log D_S in the presence of 0.1 M VA10 is also illustrated in Fig. 1. The distribution ratio of dmp was enhanced by the addition of VA10; this is attributed to association of dmp and VA10 (HA) in the organic phase,

$$1/2\ (HA)_{2,org} + S_{org} \rightleftharpoons HA \cdot S_{org} \quad : \beta_{1,1} \qquad (2)$$

The logarithmic value of this association constant was

Facility

JRR-4, S-pipe

Research field

Radiochemistry, Separation chemistry

obtained to be 1.18.

The equilibrium concentration of free dmp in the organic phase is thus related to the initial dmp concentration, $[S]_{init}$, as:

$$[S]_{org} = \frac{[S]_{init}}{1+\beta_{1,1}[(HA)_2]_{org}^{1/2} + \left(1+[H^+]_{aq}/K_{HS}\right)/P_S} \quad (3)$$

where $[(HA)_2]_{org}$ is related to the initial VA10 concentration, $[(HA)_2]_{init}$, as:

$$[(HA)_2]_{init} = [(HA)_2]_{org} + 1/2 \cdot \beta_{1,1}[(HA)_2]_{org}^{1/2} \cdot [S]_{org} \quad (4)$$

The equilibrium concentration of S and $(HA)_2$ can be numerically evaluated based on Eqs.(3) and (4).

Synergic Extraction of La(III) and Lu(III)

In the extraction of La(III) and Lu(III) with 0.1 M $(VA10)_2$ in the absence and presence of dmp in benzene, plots of logarithmic values of distribution ratios (D) against pH gave individual straight lines with slopes close to 3, and the large synergic enhancement was observed. Figure 2 illustrates the distribution ratios of La(III) and Lu(III) as a function of the VA10 concentration. The slopes of plots for VA10 alone were about 3 for both lanthanoids. The extraction equilibrium is expressed by

$$M^{3+}_{aq} + 3\ (HA)_{2,org} \rightleftharpoons MA_3(HA)_{3,org} + 3\ H^+_{aq} \quad : K_{ex} \quad (5)$$

On the other hand, the slopes of plots in the presence of dmp were about 2. Logarithmic plots of D/D_0 against the dmp concentration are shown in Fig. 3, where D and D_0 are the distribution ratios in the presence and the absence of dmp, respectively. The slopes of these plots were close to unity. Thus, the synergic extraction equilibrium with VA10 and dmp can be expressed by

$$M^{3+}_{aq} + 2\ (HA)_{2,org} + S_{org} \rightleftharpoons MA_3(HA)S_{org} + 3\ H^+_{aq} \quad : K_{exs} \quad (6)$$

Extractability Trend for Lanthanoids

The values of the extraction constants, K_{ex} and K_{exs}, of some lanthanoids and the separation factors, α_{ex} and α_{exs}, defined by the ratio of the extraction constants between two lanthanoids are listed in Table 1. The separation factors in the synergic extraction were larger than those with VA10 alone.

The synergic enhancement was attributed to the substitution reaction as;

$$MA_3(HA)_{3,org} + S_{org} \rightleftharpoons MA_3(HA)S_{org} + (HA)_{2,org}$$

$$\beta_s = \frac{[MA_3(HA)S]_{org}[(HA)_2]_{org}}{[MA_3(HA)_3]_{org}[S]_{org}} = \frac{K_{exs,1}}{K_{ex}} \quad (7)$$

As shown in Table 1, the values of β_s increased with increasing atomic number of lanthanoids, and this trend led to the improvement of the separation of lanthanoids.

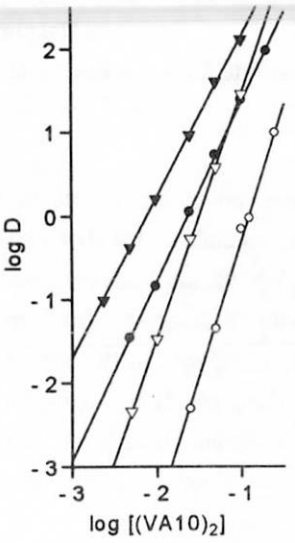


Figure 2. The effect of the VA10 concentration.
La(III) : ○ no dmp, pH 6.00; ● 4.31 x 10^{-4} M dmp_{org} pH 5.90. Lu(III) : ▽ no dmp, pH 6.00; ▼ 4.22 x 10^{-4} M dmp_{org}, pH 5.00.

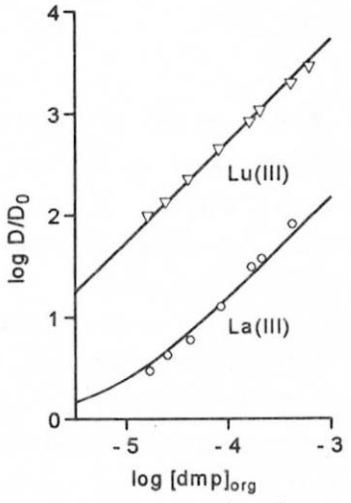


Figure 3. The synergic enhancement with dmp.

Table 1 Equilibrium constants in the extraction of lanthanoids

Lanthanoids	log K_{ex}	α_{ex}	log K_{exs}	α_{exs}	log β_s
La	-15.16		-10.72		4.44
		9.33		17.0	
Nd	-14.19		-9.49		4.70
		3.09		9.33	
Tb	-13.70		-8.52		5.18
		1.28		4.79	
Tm	-13.59		-7.84		5.75
		1.62		2.34	
Lu	-13.38		-7.47		5.91

Studies on Separation Efficiency among Rare Earths with Solvent Extraction — Synergistic Extraction of Rare Earths(III) with β-Diketone and 2,2′:6′,2″-Terpyridine

溶媒抽出を用いた希土類元素の分離分析法に関する研究 — βージケトンとテルピリジンによる希土類元素の協同効果抽出

Norio TERAMAE, Saeko SATAKE, Satoshi TSUKAHARA and Shoichi KATSUTA
Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University,
Aoba-ku, Sendai, 980-77

1. Introduction

In recent years, nitrogen-coordinating bidentate ligands, such as 1,10-phenanthroline (phen) or 2,2′-bipyridine (bpy), have been examined for the first transition elements, rare earths and actinides. We first found that these bidentate ligands provided a new possibility for improving the separation efficiency among rare earth, RE(III) ions, which was never expected by using unidentate ligands, and that this separation efficiency was affected by β-diketones. However, the effect of β-diketone on the synergistic extraction with a terdentate neutral ligand has not been studied.

In the present paper, to clarify the role of the acidic chelating reagent, *i.e.*, β-diketone, in the synergistic extraction of RE(III) with a neutral multidentate ligand, the extraction behavior of RE(III) (La, Sm, Tb and Lu) with trifluoroacetylacetone (Htfa) or hexafluoroacetylacetone (Hhfa) is examined in the presence or absence of a terdentate neutral ligand, terpy.

2. Experimental

The radioisotopes, ^{140}La, ^{153}Sm, ^{160}Tb and ^{177}Lu, used as tracers, were produced by neutron irradiation of 0.03–0.8 mg of metal nitrate (>99.99%) in the JRR-3 or JRR-4 nuclear reactor of the Japan Atomic Research Institute at a thermal neutron flux of 9×10^{13} n·cm^{-2}s^{-1} for 24 h or 5.5×10^{13} n·cm^{-2}s^{-1} for 12h, respectively. A radioactive solution of each RE(III) was prepared by dissolving a known amount of the irradiated sample in 0.1 M nitric acid, adding an aliquot of the standard solution of each RE(III), evaporating to dryness, and dissolving the residue in 1×10^{-3} M perchloric acid. Htfa (98% purity) and Hhfa (99% purity) were purchased and used without further purification. Terpy (98% purity) was purified by vacuum sublimation at 40°C.

An aqueous solution containing 1×10^{-6}–1×10^{-5} M RE(III) labeled with its radioisotope was placed in a centrifuge tube. The pH of the aqueous phase was adjusted to 3–7 with 1×10^{-3}–1×10^{-2} M 2-(*N*-morpholino)ethanesulfonic acid and sodium hydroxide solution. The ionic strength was fixed to 0.1 M with sodium perchlorate. A benzene solution containing 1×10^{-4}–1×10^{-2} M β-diketone and 0–1×10^{-2} M terpy was shaken with the aqueous solution for 1 h at 25°C and centrifuged. After an aliquot was taken from each phase, its γ-activity was measured with an NaI(Tl) well-type scintillation counter and the distribution ratio of

---

Facilities and Instruments
JRR–4 (S pipe, T pipe)

Research Field
Analytical Chemistry, Solvent Extraction

RE(III) was calculated as the radioactivity ratio. The equilibrium pH was measured with a glass electrode immediately after phase separation.

3. Results and Discussion

The extraction constant (K_{ex}), adduct formation constant ($\beta_{S,n}$) and synergistic extraction constant ($K_{ex,S,n}$) are commonly defined. The distribution ratio, D_o, of a trivalent metal ion, M^{3+}, with an acidic chelating reagent, HA, is expressed as:

$$D_o = \frac{[\overline{MA_3}]}{[M^{3+}] + \Sigma [MA_j^{(3-j)+}]} = \frac{K_{ex} P_{HA}^3 [A^-]^3}{K_{HA}^3 (1 + \Sigma \beta_{A,j} [A^-]^j)} \quad (1)$$

where P_{HA} and K_{HA} are the partition coefficient and acid-dissociation constant of HA, respectively. $\beta_{A,j}$ is the over-all formation constant of $MA_j^{(3-j)+}$ in the aqueous phase and A^- is the acid-dissociated anion of HA. The upper bar indicates the organic phase. K_{ex} and $\beta_{A,j}$ are obtained from the plots of D_o against A^- concentration by the non-linear least-squares method, and are summarized in Table 1.

Table 1 Equilibrium constants of the synergistic extraction of RE(III) in the β-diketone–terpy–benzene system

RE	$\log \beta_{A,1}$	$\log \beta_{A,2}$	$\log K_{ex}$	$\log \beta_{S,1}$	$\log K_{ex,S,1}$
			Htfa–terpy system		
La	2.99	–*	–12.36	6.57	–5.79
Sm	3.94	–*	–9.68	6.04	–3.64
Tb	4.13	6.59	–9.31	5.35	–3.96
Lu	4.17	6.84	–8.17	3.31	–4.86
			Hhfa–terpy system		
La	2.55	–*	–2.16	7.98	5.82
Sm	2.92	–*	–1.14	9.33	8.19
Tb	2.81	–*	–0.88	9.29	8.41
Lu	2.50	–*	–0.95	8.36	7.41

* Not observed

In the synergistic extraction of M^{3+} with HA and a neutral ligand, S, the distribution ratio, D, can be expressed as:

$$D = \frac{[\overline{MA_3}] + \Sigma [\overline{MA_3S_n}]}{[M^{3+}] + \Sigma [MA_j^{(3-j)+}]} = \frac{K_{ex} P_{HA}^3 [A^-]^3 (1 + \Sigma \beta_{S,n} [\bar{S}]^n)}{K_{HA}^3 (1 + \Sigma \beta_{A,j} [A^-]^j)} \quad (2)$$

From Eqs. 1 and 2, the following equation is obtained:

$$D/D_o = 1 + \Sigma \beta_{S,n} [\bar{S}]^n \quad (3)$$

In the Htfa–terpy system, $\log (D/D_o)$ is plotted against the logarithmic concentration of terpy in the organic phase, $[\overline{terpy}]$, and the result is shown in Fig. 1. The $[\overline{terpy}]$ values are calculated by

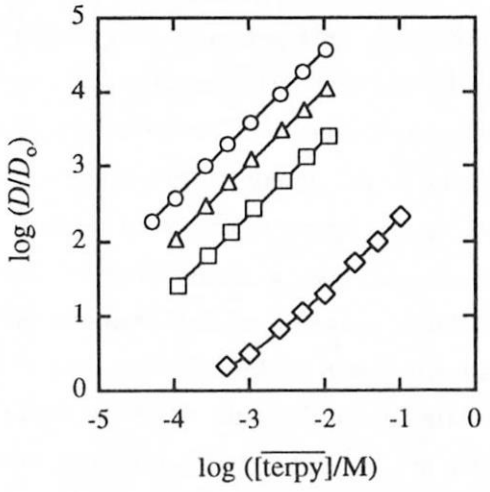


Fig. 1 Effect of the terpy concentration in benzene on the extraction of RE(III) in the Htfa–terpy system, ○, La; △, Sm; □, Tb; ◇, Lu.

considering the partition and protonation of terpy. The adduct formation constants are obtained with Eq. 3. The values of D_o under comparable conditions are calculated with Eq. 1 using K_{ex} and $\beta_{A,j}$. The slope of the plots is 1 for every RE(III); this means that $RE(A)_3$terpy is the dominant extracted species. In the Hhfa–terpy system, the same type of adduct is suggested. The adduct

formation constants, $\beta_{S,1}$, and the synergistic extraction constants, $K_{ex,S,1}$, are listed in Table 1.

The $\beta_{S,1}$ value for each RE increases in the following order: Htfa<Hhfa. This order can be related to that of K_{HA}, and would be the reverse order of the stability constant of $RE(A)_3$. These trends of β_S are observed in the synergistic extraction using unidentate neutral ligands and bidentate neutral ligands.

In our previous studies for the 2-thenoyltrifluoroacetone (Htta) system, the $\beta_{S,1}$ values of terpy are larger than those of a bidentate neutral ligand, bpy, for lighter RE, but smaller for the heavy RE. This suggests that three nitrogen atoms of terpy can be bound to the extracted complex of lighter RE in benzene, and that terpy can not function as a terdentate ligand for the complex of heavy RE with smaller ionic size. The decreasing tendency of $\beta_{S,1}$ with increasing Z in the Htfa–terpy system is similar to that in the Htta–terpy system, and the similarity for K_{ex} is also observed. Furthermore, the difference in K_{HA} between Htfa and Htta is small, and thus the preceding discussion of the coordination in the Htta–terpy system would be also valid in the Htfa–terpy system.

The difference in the extraction constant ($K_{ex,S,1}$) between RE(III) in the Htfa–terpy system is smaller than that (K_{ex}) in the Htfa system. Thus the mutual separation efficiency can not be improved by using the combination of Htfa and terpy. In contrast, the difference in $K_{ex,S,1}$ between La and Sm in the Hhfa–terpy system is larger than that in the K_{ex} values in Hhfa system, as shown in Fig. 2. Thus the mutual separation efficiency as well as the extractability would be improved for lighter RE by using terpy. As compared with a bidentate ligand bpy, the use of terpy in the Hhfa system creates a disadvantage in the mutual separation for middle and heavy RE, but creates an advantage in both the extractability and the mutual separation efficiency for lighter RE(III), such as La and Sm.

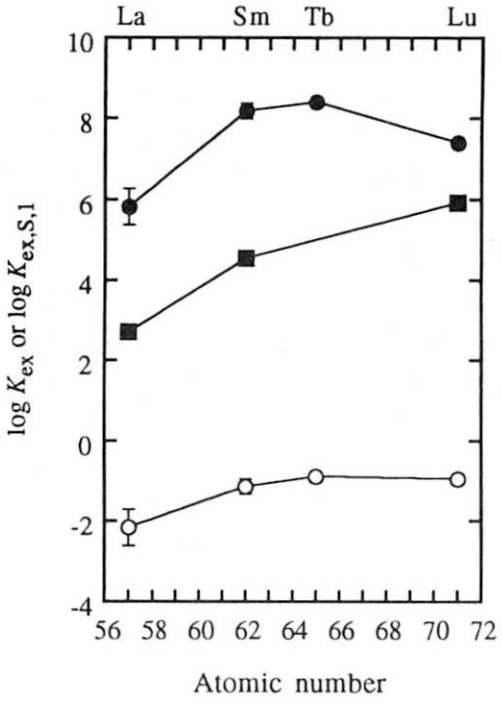


Fig. 2 Plots of K_{ex} and $K_{ex,S,1}$ against RE atomic number: ○, K_{ex} for Hhfa; ■, $K_{ex,S,1}$ for Hhfa-bpy; ●, $K_{ex,S,1}$ for Hhfa-terpy.

動植物に含まれる鉄の同位体分析

放射化分析を利用した鉄の同位体分析とその検討

Isotope Analysis of Iron Enriched in the Natural Life.

Conclusive Evidences on the Methdologies of Iron Isotope Analysis by Means of Neutron Activation.

中村　彰・岩田吉弘（秋田大・教）
澤幡浩之・津留泰彦（東京大・工）

目的

鉄元素（54Fe(5.8%), 56Fe(92.7%), 57Fe(2.2%)(I=1/2), 58Fe(0.3%)）と生物との関わりを調べるために同位体分析を試みている。用いる放射化分析の手法としては，遅延ガンマ線波高分析法と即発ガンマ線波高分析の２法を検討している。平成６年度は，これまでの成果の締めくくりの幾つかの検討を行った。具体的には次の２点における検討である。

（１）中性子放射化分析法においては，^{54}Fe-(n,p)->^{54}Mn(t1/2=312.2d)および^{58}Fe-(n,γ)->^{59}Fe(t1/2=44.6d)の核反応をモニタすることにより^{54}Feと^{58}Feの同位体比分析の可能性について。

（２）即発ガンマ線分析法においては，冷中性子との(n,γ)核反応を選択的に起こす事が可能であるので，原理的には４種の鉄同位体の全ての存在比が決定できる可能性について。

実験

中性子照射実験は，（１）日本原子力研究所東海研究所４号炉Ｓパイプ（遅延ガンマ線分析）と（２）日本原子力研究所東海研究所３号炉熱・冷中性子束ガイド（即発ガンマ線分析）にて行った。（１）の場合，１２時間の照射後20～30日の冷却期間を経て約100日の間に３回のガンマ線波高分析（Ge, 4096Ch., 50-2048keV）を行った。

（２）では，20,000～40,000秒の測定時間において４種のガンマ線波高分析（Ge, Anti-Compton(0-4Mev, 3-12Mev: 8192Ch.), Pair(0-4Mev: 8192Ch.), Single(0-12Mev: 80192Ch)）のスペクトルを得た。

用いた試料は，（１）と（２）の実験に置いて各々以下のものを準備した。

（１）遅延ガンマ線分析

○高純度酸化鉄に$^{54}Fe_2O_3$を添加し担体（Slica Gel）との混合試料を作り，石英管に封入した。

○担体に混入させる際に，Silica Gel表面に塗布する方法と，鉄の混合試料を化学的にSilica Gelに均一に閉じ込める方法の２つについても検討した。

（２）即発ガンマ線分析

○天然高純度鉄，天然高純度酸化鉄，同位体濃縮された$^{54}Fe_2O_3$および$^{57}Fe_2O_3$の各試料。

○高純度酸化鉄に$^{54}Fe_2O_3$と$^{57}Fe_2O_3$を添加し担体（高純度Graphite）との混合試料を直径10mm厚さ2mmの円盤状に成形し，Teflon Bag中にSeam封入した。

○実分析への応用として，幾つかの鉄隕石と石質隕石および，世界の鉄鉱山のHematiteの鉄の同位体を分析した。

検証項目と幾つかの結果

我々の目的は，鉄元素の定量ではなく，鉄の同位体の比率を定量することである。その可能性を検討するために幾つかの検証項目が挙げられる。これらについて以下に具体的検証項目と結論についてまとめる：

イ）実験（１）におけるガンマ線波高分析に適した標準試料の検討と結論

定量にあたっては，分析試料に混入させる内部標準法を採用することが適当であると結論した。標準試料に要求される必要な項目として，①ゲルマニウム検出器の感度補正，②中性子フラックス監視，③各種核反応の衝突断面積の決定，④検出ピークのエネルギー補正，⑤目的同位体の半減期補正が要求される。以上の項目を満たす内部恭順試料として，銀の２種の同位体の一つである^{109}Agの^{109}Ag-(n,γ)->^{110}Ag (t1/2=249.764d)反応が最も適していると結論できた。

ロ）実験（２）の即発ガンマ線分析の分析基準の検討と結論

同位体分析の基準としては，鉄の４種の同位体の内存在量の最も大きい^{56}Feの^{56}Fe-(n,γ)->^{57}Fe反応において，

(^{56}Fe+n)のthreshold準位からの即発ガンマ線エネルギーを充てることにした。また，エネルギー補正については，Tiを用いた。

ハ） 実験（1）においての試料形態の検討

実分析に於いては，原子炉の運転状態・特性にできるだけ影響を受けない分析試料の調整法を提案しなければならない。照射試料の原子炉内での位置における影響を避けるためには，通常数mgの酸化鉄と内部標準の均一混合体を作成する必要がある。また，試料の容量を嵩上げ（担体の利用）することにより照射位置の影響を軽減できると判断される。混合試料作成のための担体は，Blank試験の結果，Silica Gelが適当であると判断した。以上の事柄を考慮しつつ次の試料の調整法を検討することにした：

①混合試料作成のための担体は，Blank試験の結果，Silica Gelが適当であると判断した。

②均一混合試料の作成方法に関しては2つの方法を比較検討した。

○Silica Gel表面に同位体比調整試料（鉄の酸化物）を塗布する方法：

石英管に混合同位体試料を加え，一定量のSilica Gel(50mg)を追加した後，原子吸光用銀標準溶液を10倍に希釈した溶液の20mlを添加し，115°Cにて乾燥後石英管を溶封した。

○同位体比調整試料をSilica Gel中に均一に分散させる方法：

Tetraethyl Orthosilicateの一定量に，同位体比調整試料の塩酸溶液と原子吸光用銀標準溶液を添加し酸加水分解で均一分散Silica Gelを作成した。その後，400°Cにて乾燥し，80meshに破砕した合成Silica Gelを石英管に封入した。

ニ） ガンマ線スペクトル・データの再現性の検討と結論

スペクトル・データの再現性については複数回の測定を行い検証したが，問題が無かった。

ホ） ガンマ線スペクトル解析処理方法の検討

①中性子放射化分析では0.5keV/Chの分解能で約2MeVまでのエネルギー幅で測定した。

②即発ガンマ線分析では，約4MeVまでの8192点のデータとしてエネルギー測定した。

③解析は，実験（1）と（2）ともに処理ソフトとしてWave Metric社のIgorを用い，注目エネルギーのピークに対して約25点のGaussian分布の仮定の下に行った。

ヘ） 即発ガンマ線データの検証と結果

鉄の4種の同位体の内，3種（54Fe, 56Fe, 57Fe）の同位体が放出するガンマ線スペクトルは，各々濃縮同位体を用いて特定できた。また，3種の同位体のピークの重なり等の影響が無いことも確かめた。

同位体分析への可能性の検討と評価

我々の新しい試みである放射化分析による同位体分析への可能性の検討について詳しく述べる。同位体分析の可能性の判定には，実験（1）に於いては，内部標準核種の^{110}Ag(t1/2=249.764d) [884.6843keV(72.715%)] を基準として，注目する核反応生成核種の半減期の検証と検量線の直線関係の相関係数の値の評価によって行った。また，^{54}Fe -(n,p)-> ^{54}Mn核反応が目的の同位体分析に利用可能であることの検証を，Mnを添加し，^{55}Mn-(n,2n)->^{54}Mnの影響を監視することによっても検証した。実験（2）では，鉄の同位体混合試料における^{56}Fe-(n,γ)->^{57}Fe反応に起因する367keVのピーク面積と^{54}Fe-(n,γ)->^{55}Fe反応と^{57}Fe-(n,γ)->^{58}Fe反応に起因するエネルギー・ピーク面積の検量線の直線関係を評価することで行った。

イ） 分析実験（1）による同位体分析の可能性の検討（^{54}Feと^{58}Feの同位体比分析）

①^{54}Feと^{58}Feの同位体比分析では，^{110}Agを内部標準とし，次の原理となる核反応生成同位体を監視して行った。

^{109}Ag -(n,γ)-> ^{110}Ag (t1/2=249.764d) [884.6843keV(72.715%)]
^{54}Fe -(n,p)-> ^{54}Mn (t1/2=312.2d) [834.684keV(100%)]
^{58}Fe -(n,γ)-> ^{59}Fe (t1/2=44.6d) [1099.25keV(57%)]

②検量線実験のための鉄同位体混合標準試料の作成は，高純度酸化鉄に同位体濃縮された^{54}Feと^{55}Mnの酸化鉄を適宜混合することによって作成した（表1）。

表1 検量線実験のための鉄同位体混合標準試料と^{54}Feと^{55}Feの存在比

試料名	試料1	試料2	試料3	試料4	試料5	試料6	試料7
(^{54}Fe/^{58}Fe)	21.5321	22.3976	24.2316	26.0072	27.5453	20.6762	29.2224

③Silica Gel表面塗布方式試料とSilica Gel均一混合方式試料の半減期の比較は，^{110}Ag (t1/2=249.764d) [884.6843keV (72.715%)] を基準とした^{54}Mn(t1/2=312.2d) [834.684keV(100%)] と^{59}Fe(t1/2=44.6d) [1099.25keV(57%)] の半減期の比較を照射試料を約25日間隔を置いて3回測定したデータから求めた。

この結果，次のような事が結論することができた：

○^{59}Feの半減期は，ほぼ満足な値を示した。

○^{54}Mnの半減期は，明確な理由は不明であるが，ばらつきが顕著であった。恐らく，内部吸収の効果（表面塗布試料と均一混合試料における半減期の見積値が異なる）や，充分な冷却期間に達していないことが挙げられる。

○内部吸収による効果であるなら，担体に均一に混合するより表面塗布の方が，ばらつきが少ない。

○従って，この方法では，目的とする^{54}Fe/^{58}Feの同位体存在比率を求めるには，更なる検討が必要である。

ロ）実験（2）の即発Gamma線分析による鉄同位体存在比の分析の検討（^{54}Fe，^{56}Fe，^{57}Feの同位体比分析）

（別記の「即発ガンマ線分析」の項を参照；代表者　岸川俊明（熊本大学・工））

実分析への応用

我々は，動植物に濃縮される鉄元素の濃縮機構に興味を持ってこの一連の研究を始めた。動植物が鉄元素を能動的に濃縮しているか，あるいは彼らが生息する環境の影響を受動的に受けて濃縮しているのかといった命題に対し，鉄の同位体の比率を，動植物のものと生息環境のものとを比較することによって一つの答えが得られると考えている。この目的のためには，最も存在比立の値の大きい^{58}Fe/^{56}Feの同位体比を求められると良いのであるが，^{58}Feを濃縮した試料が高価なために断念した経緯がある。また，冷中性子束ガイドの中性子束密度等のこともあり，即発ガンマ線スペクトルには^{58}Feに同定できるピークを特定することもできなかった。即ち，分析精度上も^{58}Fe/^{56}Feの同位体比を精度良く求めることは現時点では多少の問題の残るところであろうと考えられる。即ち，測定時間を増やしても十分な精度で^{58}Feのピークを分離できる確証が得られていない。

しかしながら，^{57}Feは，鉄の安定同位体のなかで唯一核スピン（I=1/2）を持っており，基本的には質量の差異に依存する1次・2次あるいは高次の熱力学的同位体効果と異なる磁気同位体効果を誘導する可能性がある。本研究の結論では，こういった意味でも意義ある結論を導き得たと考えられる。

○鉄鉱山のHematileと幾つかの隕石試料の^{57}Fe/^{56}Feの同位体比の分析

試料は，ブラジルとオーストラリアあよび南アフリカの鉄鉱山の鉱石と南極の石質隕石を含めた鉄隕石等の結果を求めた。測定に際しては，200mg程度の試料を10,000～20,000秒間の測定の結果を誤差を含めて解析した。

結果の考察については，ここでは詳しく述べないが，測定時間の増減により，十分な精度で同位体分析が可能であるものと結論している。

なお，測定した隕石試料のOrgueilからCold　Bokkevekdまでは，東京都立大学の海老原充博士から提供を受けたものであり，Y79-1717からY74-014までは局地研究所から提供を受けた。Hematiteは新日本製鐵から得たものである。ここに試料の提供について付記するとともに謝意を表すものである。

[参考文献]

(1) "Analysis of Isotopic Ratio of Iron in Antatctic Lichens, *USNEA SPHACELATA* and *UMBILICARIA APRINA*.", Proceedings of the NIPR Symposium on Polar Biology, No.4, pp. 82-90, (1991), A. Nakamura and M. Inoue

(2) "The Characteristics of the Prompt Gamma-ray Analyzing System at the Neutron Beam Guides of JRR-3M.", Nucl. Instr. Meth., A329(1993), C.Yonezawa, Y.Ito et al.

(3) "Neutron Induced Prompt Gamma-ray Analysis of Chondrites in Conjunction with Isotopic Analysis of Iron.", 18th Symposium on Antarctic Meteorites, (May 31 - June 2, 1993), A.Nakamura, E. Ebihara et al.

(4) 「放射か分析を利用した鉄の同位体分析の検討」，化学系7学協会連合東北地方大会（1994年10月；秋田）中村・伊藤・津留・澤幡

(5) 「動植物に含まれる鉄の同位体分析」，第3回東京大学原子力総合研究センター・シンポジウム（1994年12月），中村・伊藤・津留・澤幡・星・米沢

新規な抽出試薬による金属元素の予濃縮－放射化分析

研究代表者　阿部重喜　（山形大学　工学部）
研究協力者　船田俊祐、遠藤昌敏、池田光治、
堀弥一郎　（山形大学　工学部）

近年、クラウンエーテルなどの大環状化合物の錯形成能が注目され、各種の金属イオンに対する反応及び抽出条件が検討されている。窒素原子を含む大環状化合物は酸素あるいは硫黄などの配位原子に比べて、遷移元素などに特異的に反応することが期待される。特に、大環状シッフ塩基はポリアミン類に比べて金属イオンとの錯形成速度が大きく、微量金属イオンの抽出分離に有利である。本研究では４個の窒素原子を含む大環状シッフ塩基を合成し、３価の金属イオンに対する抽出能を基礎的に検討した。

大環状シッフ塩基の13，13，30，30- テトラメチル-9，17，26，34-テトラヒドロキシ-3，6，20，23-テトラアザペンタシクロ[29.3.1.1^{8,12}.1^{14,18}.1^{25,29}] オクタトリアコンタ-1（34），2，6，8，10，12，14，16，18，19，23，25，27，29，31，33-ヘキサデカエン、ＴＴＴＨ）は、二価の遷移金属イオンを定量的に抽出することを見いだし、すでに報告した。本年度は３価の希土類元素（Ｅｕ、Ｓｍ）、鉄、アルミニウム、ロジウム、ガリウム、インジウム、タリウムなどに着目してその抽出挙動を検討した。また、大環状シッフ塩基のＴＴＴＨと類似構造の非環状シッフ塩基であるN，N-ビス-3-（4-ヒドロキシフェニル）プロピルサリチリデンエチレンジアミン（ＨＰＤ）を合成し、金属イオンの抽出能に及ぼす環効果をニトロベンゼン－水溶液系で比較した。その結果、フェノール環を含む大環状シッフ塩基は特異的な抽出特性を示すことが明らかになった。

３価の希土類元素（Ｅｕ及びＳｍ）及びＩｎの分配比は中性子放射化分析法を併用してＴＴＴＨ及びＨＰＤ系で測定した。金属イオンを含む試料溶液に対陰イオン（過塩素酸イオン）、緩衝溶液及び抽出試薬のニトロベンゼン溶液を加えたのち、３０分間振り混ぜ操作を行った。遠心分離した両相から一定量を分取し、シリカろ紙上で乾燥したのち、ポリエチレン袋に封入して原子炉照射（ＪＲＲ－４，１０分間）を行った。（ｎ、γ）反応で生成した^{152}Ｅｕ，^{153}Ｓｍ及び^{116m}Ｉｎのガンマ線ピークを利用して各元素の抽出率を算出した。

ＴＴＴＨによるマンガン(II)、コバルト(II)、亜鉛(II)などの遷移金属イオンは、テトラフェニルほう酸塩を対イオンとして有機相に定量的に抽出できた。しかしながら、鉄(II)の抽出はバルクな対陰イオンの存在下でも定量的に進行せず、最大の抽出率は３０％程度であった。一方、鉄(III)はｐＨ２．５から５の範囲で定量的に抽出され、バルクな対陰イオンの添加を必要としなかった。非環状のＨＰＤ系でも同様な抽出挙動が観測されたが、定量的な抽出に適したｐＨ範囲はやや狭かった。フェノール基の水酸基をメトキシ基で置換したＴＭＴＨの抽出系では、鉄(III)の抽出はまったく進行しなかった。フェノール基の導入によって、金属イオンと大環状シッフ塩基との錯形成に安定化が起こることを確認できた。

ニトロベンゼンに抽出した鉄(III)錯体は赤色（極大吸収波長：５１８ｎｍ）を呈し、鉄

研究施設と装置名
ＪＲＲ－４

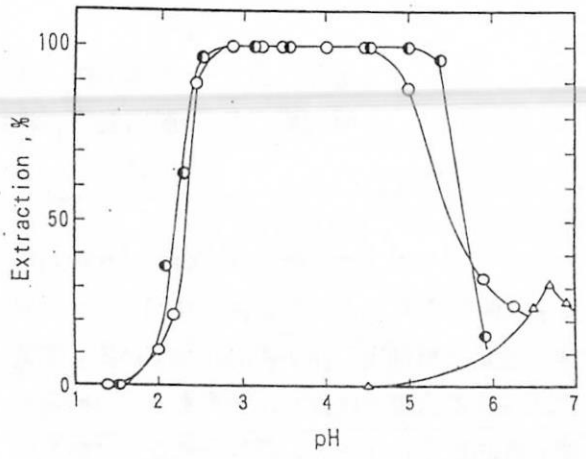
研究分野
放射化分析・溶媒抽出

(III)の抽出－吸光光度定量に適用できた。鉄(III)錯体のモル吸光係数は5.4×10³ l・mol^{-1}・cm^{-1}であった。

TTTHによるガリウム(III)の抽出はpH4から4.5の範囲で定量的に進行した。ガリウム(III)の抽出速度は鉄(III)に比べて遅く、約60分の振り混ぜ時間を必要とした。ガリウム(III)の場合にはシッフ塩基の環効果が顕著であった。同族元素のインジウム(III)はガリウム(III)の定量的な抽出条件（pH4.5）で全く抽出されなかった。一方、タリウム(III)はテトラフェニルほう酸陰イオンとイオン対を形成し、ニトロベンゼン溶媒のみでも定量的に抽出された。

希土類元素のユウロピウム(III)及びサマリウム(III)は過塩素酸イオンを含む系（pH4.5）からTTTHにわずかに抽出されることを確認した。しかしながら、非環状のHPDには全く抽出されなかった。アルミニウム(III)は分析感度が低く、定量の困難な元素であったが、等モル量の抽出試薬を用いた場合にTTTHに約15%抽出された。今後の検討が期待された。

チフェン環を含むDTTD系では難溶性のビスマス(III)錯体が有機相と水相の界面に生成した。沈澱の生成機構に関しては今後の課題であった。また、ロジウム(III) pH3から5の範囲でTTTHに抽出されなかった。

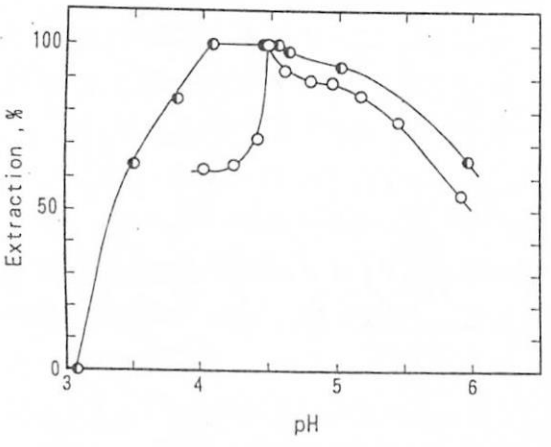


extraction of Fe(III) and Fe(II)

◐ = Fe(III) - TTTH;

○ = Fe(III) - HPD;

△ = Fe(II) - HPD



extraction of Ga(III)

◐ = Ga(III) - TTTH;

○ = Ga(III) - HPD;

成果の公表

S. Abe, K. Fujii and T. Sone, "Liquid-liquid extraction of manganese(II), copper(II) and zinc(II) with acyclic and macrocyclic Schiff bases containing bispheenol A subunits", Anal. Chim. Acta, 293(1994) 325.

ランタノイド(III)錯体の安定度の順序
Order of Stability of Lanthanide(III) Complexes

研究代表者: 富永 健 (東京大学大学院理学系研究科)
研究協力者: 長谷川佑子 (東京理科大学理学部)、小橋浅哉 (東京大学大学院理学系研究科)
藁袋佳孝 (東京大学大学院理学系研究科)、広瀬彰一 (東京理科大学理学部)

1. はじめに

ランタノイド(III)の相互分離には、リン酸トリブチルなどの中性抽出剤などによる溶媒抽出がよく用いられる。しかし、隣接するランタノイド(III)の分離係数を支配する因子についてはさらに研究が必要とされている。分離係数を支配する要因を解明することは、分離プロセスの効率化と共に、ランタノイドの溶液化学にも重要な知見をもたらすと考えられる。本研究課題では、ランタノイド(III)相互の化学的性質の系統的な変化を明らかにすることを目的として、トレーサーを用いたランタノイド溶液化学に関する研究を行う。

このような溶液中の金属イオンの溶存状態に関する研究では、放射性トレーサーの利用は極めて有効である。これは、放射性トレーサーの利用には、検出におけるマトリックス効果の影響がない、高感度、検出・データ処理に特別なモデルを要しない、実験操作・データ処理の簡便化による実験精度の向上などの特徴があるためである。ランタノイド(III)を対象とした場合には、軽ランタノイド、中ランタノイド、重ランタノイドを代表するトレーサー(ランタン、サマリウム、イッテルビウム)が利用可能な点も重要である。これらの特徴を有効に利用するためには、原子炉中性子照射による高比放射能の放射性トレーサーの製造が是非とも必要である。

平成6年度は本研究課題の初年度にあたるため、これまで進めてきたランタノイド(III)-チオシアナート錯体の溶媒抽出挙動についての研究成果のとりまとめに重点を置いた。以下に、その概要を記す。

2. 実験

Analytical Gradeまたは特級の試薬を実験に用いた。ランタノイド(III)とチオシアン酸ナトリウムを含む水溶液とトリオクチルホスフィンオキシド(TOPO)を含む有機溶媒を混合し、ランタノイド(III)を水相および有機相に分配させた。遠心分離後、有機相の一部を採り、抽出されたランタノイド(III)を硝酸溶液に逆抽出した。ICP発光分光法によってランタノイド(III)を定量し、有機相に抽出されたランタノイド(III)の濃度を求めた。^{140}La, ^{153}Sm, ^{175}Ybの放射性トレーサーを原子炉で製造し、同様の実験を行なった。市販の^{152,154}Euも実験に使用した。分配比は両相間のランタノイド(III)の濃度比あるいはγ線測定により求めた両相間の放射能比として得た。

3. 研究の結果

ヘキサンおよびクロロホルム溶媒について、チオシアン酸イオンとTOPOによるランタノイド(III)の抽出における分離係数を求めた。ヘキサンへ抽出した場合とクロロホルムへ抽出した場合で、隣接したランタノイド(III)の分離係数が大きく異なることが見い出された。例えば、ヘキサン系では、ランタン(III)とルテチウム(III)の分配比は1桁程度しか違わないのに対して、クロロホルム系ではこの分配比に5桁の相違がみられた。このようなランタノイドの溶媒抽出における溶媒効果とその原因について、無極性溶媒である四塩化炭素と極性溶媒である1,2-ジクロロエタンを対象にさらに検討を加えた。

まず、ランタン(III), サマリウム(III), イッテルビウム(III)の分配比のTOPO濃度に対する依存性を求めた。金属イオンの初期濃度は放射性トレーサーを用いた場合10^{-5}M以下、ICP発光分析法を用いた場合には約10^{-3}Mであった。放射性トレーサーを用いた場合には、ランタノイド(III)の濃度が低い状態で実験が可能であることから、横軸のTOPO濃度は平衡時のTOPO濃度とみなすことができる。ランタン(III)では傾きが4に近い直線が得られるのに対して、イッテルビウム(III)では傾き3に近い直線が得られた。

研究施設と装置名
JRR-3M　気送管

研究分野
放射化学・分析化学

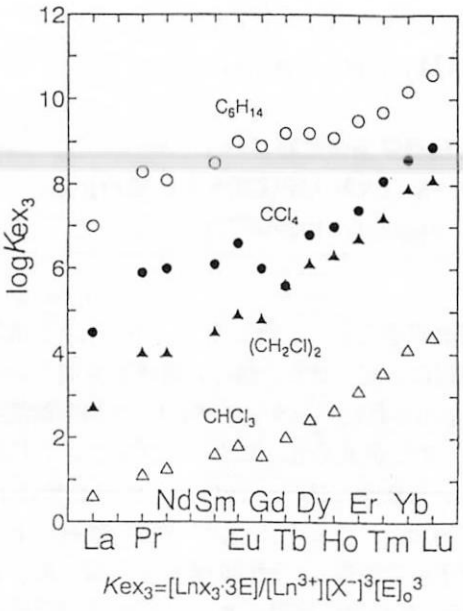


図 1: 抽出における抽出定数の原子番号依存性
(TOPO は 3 分子が配位)

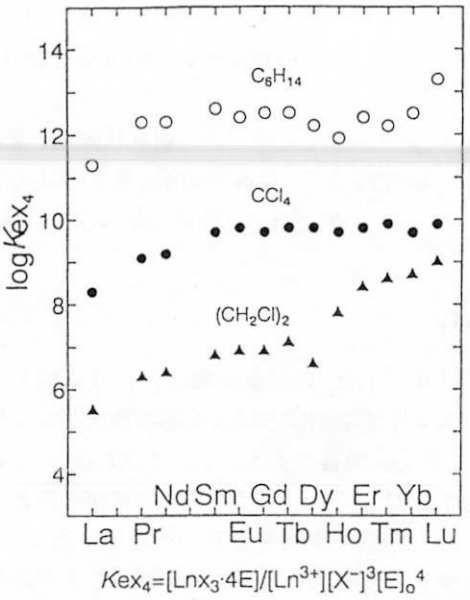


図 2: 抽出における抽出定数の原子番号依存性
(TOPO は 4 分子が配位)

これは、ランタン (III) では主として 4 分子の TOPO を伴って抽出されるのに対して、イッテルビウム (III) では抽出化学種は 3 分子の TOPO を伴った形で抽出されることを意味する。

ICP 発光分光法ではランタノイド (III) の濃度を高くする必要がある。このため、抽出率が低いランタン (III) では放射性トレーサーでの実験結果と一致するが、イッテルビウム (III) などではランタノイド (III) に配位していない TOPO の減少のために放射性トレーサーでの実験結果と大きな相違がみられた。このため、ICP 発光分光法では得られた傾きから直接に抽出定数を決定することは出来ない。そこで、放射性トレーサーを用いた実験結果に基づいて抽出化学種を推定した上で、ICP 発光分析法の実験結果を逐次近似法によって解析して抽出定数を求めた。

1M チオシアン酸ナトリウム水溶液から TOPO を含む種々の溶媒へのランタノイドの抽出について、抽出定数の原子番号依存性を示す (図 1,2)。3 分子の TOPO が配位した抽出化学種に対する抽出定数 (K_{ex_3}) を図 1に、4 分子の TOPO が配位した抽出化学種に対する抽出定数 (K_{ex_4}) を図 2に示す。溶媒の違いにかかわらず、K_{ex_3}は軽ランタノイドから重ランタノイドに向かうに連れて増加する傾向が認められる。これに対して、K_{ex_4}では溶媒による違いも認められるが、全体としてランタノイド間の相違が小さくなる傾向がある。このような抽出挙動の相違は、ランタノイド (III) と TOPO との静電的相互作用の強さと 4 番目の TOPO 分子の配位に要するランタノイド (III) 周辺の空間の広がりが、ランタノイド (III) 相互で異なっていることを反映しているとみられる。

K_{ex_3}における溶媒効果についてみると、ヘキサン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、クロロホルムの順番に小さくなることがわかった。また、K_{ex_4}についてもヘキサンで一番大きい値をとり、以下、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタンの順番で小さくなる傾向がみとめられた。クロロホルムについては K_{ex_4}を得ることが出来なかったが、1,2-ジクロロエタンの場合に比べてはるかに小さい値をとるとみられる。溶媒の種類による抽出挙動の相違は TOPO と溶媒分子との相互作用の強さの相違に起因する可能性が指摘される。

4. まとめと今後の方針

以上のように、ランタノイド (III) 相互の溶媒抽出挙動を比較することによって、ランタノイド (III) 錯体の溶液内挙動について新たな知見を得ることができた。トレーサー実験は極微量のランタノイド (III) の化学的挙動を追跡する上で必須であり、さらに利用を進めていく予定である。

5. 成果の公表

i) Y. Hasegawa, F. Watanabe, and M. Takahashi, "Separation Factors in the Extraction of Thiocyanatolanthanoids(III) with Trioctylphosphine Oxide in Hexane and in Chloroform", Anal. Sci., 10, 167 (1994)

ii) 渡辺、関口、宮内、長谷川、「チオシアナトランタノイド (III) の抽出の大きさと分離係数に与える溶媒効果」、日本分析化学会第 43 年会 1I16 (1994 年 10 月 13 日)

海洋生物に含まれる微量元素の放射化分析法
Activation Analysis of Trace Elements in Marine Indicator Organisms

大西俊之、野矢洋一
北海道大学ｱｲｿﾄｰﾌﾟ総合ｾﾝﾀｰ

１．はじめに

ホタテガイは、北海道を代表する海産物の一つであり、各地で養殖、加工が行われている。可食部である貝柱等を加工する際に廃棄される中腸腺から比較的高濃度のＣｄが検出され、産業廃棄物による環境汚染として問題になっている。又、ホタテガイは、北海道各地から容易に入手することができ、その生育期間や場所等の履歴も明らかなことから、北海道沿岸の環境を評価する重要な指標生物であると考えられる。

今回、ホタテガイ及びその餌となるプランクトン及び海水に含まれる微量元素をＣｄを中心として測定した。

２．方法

プランクトンはネットで採取後、直ちにろ別し、生重量を測定した。ホタテガイは中腸腺とその他の軟体部に分け、生重量を測定した。これらの試料は、以下の方法で測定を行った。

放射化分析法

①１０５℃で２４時間乾燥し、乾重量を測定後、４５０℃で２４時間灰化し、灰重量を測定した。

②ろ紙（短半減期核種分析用）及び石英管（長半減期核種分析用）に５～10mg程度の試料を封入した。

③日本原子力研究所（ＪＲＲ－４）で、ろ紙試料は１０秒間、石英管試料は６時間の中性子照射を行った。

④ろ紙試料は直ちに、石英管試料は１～４週間の冷却後、ピュアゲルマ半導体検出装置により核種分析を行った。

原子吸光法

①ホタテガイとプランクトンは、３～５日間凍結乾燥し、乾重量を測定後、硝酸－過塩素酸中で加熱分解を行った。

②海水は、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム－メチルイソブチルケトン系で溶媒抽出し、希塩酸で逆抽出を行った。

③ホタテガイはフレーム式、プランクトンと海水はフレームレス式の原子吸光光度計で測定を行った。

３．結果

今回、分析したホタテガイは、１９９４年４月～１１月に北海道小樽市祝津で採取したものである。プランクトンは、北海道小樽市忍路で１９９４年の４月と６月に網目４０μｍと３３４μｍの２重ネットで採取したものである。

図１．中腸腺のガンマ線スペクトル

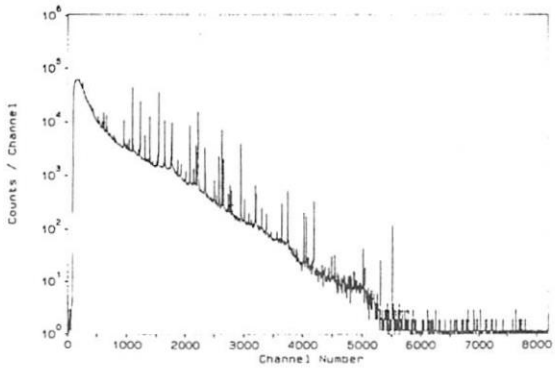
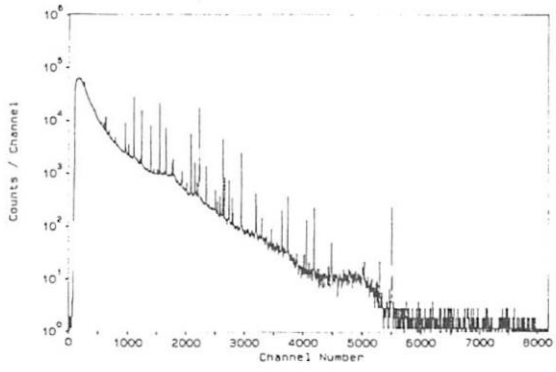


図２．軟体部（除中腸腺）のガンマ線スペクトル



放射化分析法によるホタテガイ（１９９４年４月採取）の中腸腺及び中腸腺を除く全軟体部のガ

ＪＲＲ－４　気送管　Ｓ－パイプ、環境試料放射化分析

ンマ線スペクトルを図１及び図２に、主要６元素の濃度を表１に示す。

表１．ホタテガイの微量元素濃度

元素	濃度（μg/g 乾）	
	中　腸　腺	軟体部(除中腸腺)
Ｃａ	1050±120	839±98
Ｖ	2.41±0.18	N.D
Ｆｅ	370±4	49.1±3.3
Ｃｏ	0.777±0.013	0.372±0.009
Ｚｎ	96.0±0.4	132±1
Ｃｄ	45.0±1.5	2.99±1.06

ホタテガイは、中腸腺とその他の軟体部に分けて分析した。表１よりＶ，Ｆｅ、Ｃｏ、Ｃｄが中腸腺で濃縮されていることがわかる。特にＣｄの濃縮が著しい。

表２に石狩湾における海水、プランクトン、ホタテガイの原子吸光法によるＣｄ濃度を示す。プランクトンとホタテガイのＣｄ濃度は生重量当たりの値である。

表２．海水、プランクトン、ホタテガイのＣｄ濃度

試　　料		採取年月	濃　度(ppm)
海　　水		1994年4月	2.46×10^{-5}
		1994年6月	1.94×10^{-5}
プランクトン	40μm ～ 334μm	1994年4月	0.0596
		1994年6月	0.0269
	334μm 以上	1994年4月	—
		1994年6月	0.0439
ホタテガイ	中　腸　腺	1994年4月	11.4
		1994年6月	16.7
	軟　体　部 (除中腸腺)	1994年4月	0.96
		1994年6月	1.28

１９９４年の４月から６月にかけて海水中のＣｄ濃度は減少しており、これは春期のプランクトンの増殖によりＣｄが消費されたためと考えられる。植物プランクトンは、一般に海水中のＣｄ濃度との相関性が高く、本例でも４０μｍのネットで採取したもの（主に植物プランクトン）は、海水と同様の傾向を示している。

一方、ホタテガイは個体の成長による蓄積量の増加もあり、濃縮の過程もプランクトンより複雑なので、より長期的な海水やプランクトンのＣｄ量の変動に左右されると考えられる。プランクトン又はホタテガイのＣｄ濃度を、同時期の海水中のＣｄ濃度で割った濃縮係数も、プランクトンでは10^3 のオーダーなのに対し、ホタテガイの中腸腺では、4.6×10^5～8.6×10^5に達しており、極めて高い濃縮が行われている。

表３．ホタテガイのＣｄ濃度

組　織	採取年月	濃度（μg/g乾）	
		原子吸光	放射化分析
中腸腺	1994年４月	48.8	45.0
	1994年６月	70.5	78.0
	1994年８月	—	148
	1994年11月	—	144
軟体部（除中腸腺）	1994年４月	4.95	2.99
	1994年６月	8.13	6.23
	1994年８月	—	2.76
	1994年11月	—	10.1

表３に放射化分析法と原子吸光法によるホタテガイのＣｄ濃度を示す。

一般に、Ｃｄの分析は、酸を用いた湿式灰化法と原子吸光法の組み合わせで行われることが多い。Ｃｄは、比較的飛散しやすく、高温を用いる乾式灰化には適さないし、感度の面でも原子吸光法の方が上回る。しかし、サンプル量あるいはサンプル数の多い、ホタテガイのＣｄ測定という作業の性格を考えると、乾式灰化－放射化分析法を用いることにより、労力を大いに軽減させることが可能となる。今回の測定において、特に中腸腺では両者の測定値はよく一致しており、ホタテガイの中腸腺のモニタリングに乾式灰化－放射化分析法を用いることが可能であることがわかった。

４．成果の公表

野矢洋一、大西俊之、“環境指標海産物に含まれる微量元素の放射化分析法による定量の研究”、第３１回理工学における同位元素研究発表会、１９９４年７月１３日

放射化による含臭素化合物の海洋生物内の代謝の研究

Study on Metabolism of Brominated Compounds in Marine Organisms through Radioactivation of Bromine Atom

鈴木　稔[1], 大西俊之[2], 野矢洋一[2]

[1]北海道大学大学院地球環境科学研究科, [2]北海道大学アイソトープ総合センター

紅藻のフジマツモ科のソゾ属（*Laurencia*）の海藻からは多くの含臭素化合物が分離、同定されている。私達は、以前ウラソゾ（*L. nipponica*）からローレンシンと名付けた臭素化合物を単離し、その構造を決定した。しかし、その生合成機構および生理的役割については不明である。この生合成機構および生理的役割の解明のためには^{82}Brをトレーサーに用いるのが最も好ましいが、^{82}Brは半減期が35.3時間と短いので、^{82}Br-ローレンシンはもとより前駆体と考えられる化合物も市販されていない。また、化学合成も困難である。そこでローレンシンや他のソゾ由来の臭素化合物に中性子を照射することによって放射化を試みた。

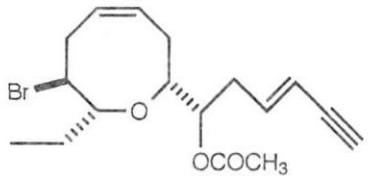
1. 各種臭素化合物の放射化

ローレンシン（1）、ローレアチン（2）、ローリンテロール（3）をポリエチレンカプセルに封入してJRR-4の気送管で中性子を照射し、薄層クロマトグラフィーで展開した後にイメージングプレート上で露出した。^{82}Br-ローレンシン、^{82}Br-ローレアチン、^{82}Br-ローリンテロールをはっきりと検出することができた。また、N-ブロモサクシイミド（生合成過程で関与していると考えられるBr$^+$の発生化学種）の放射化にも成功した。このことから^{82}Br-化合物を分析に利用出来ることが明らかとなった。

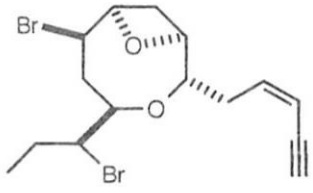
2. ^{82}Br$^-$培地中でのソゾの培養

Br$^-$欠乏状態で培養したウラソゾ（２種）とミツデソゾの培地中にNa$^+$^{82}Br$^-$を加えて培養した。20時間後に各海藻をメタノールで抽出し、メタノール抽出物を薄層クロマトグラフィーで展開した後、クロマトシートをイメージングプレート上で露出した。その結果ミツデソゾには^{82}Br-ローリンテロールが、また、2種のウラソゾの内ローレンシンレースには^{82}Br-ローレンシンが、ローレアチンレースには^{82}Br-ローレアチンが生成していた。

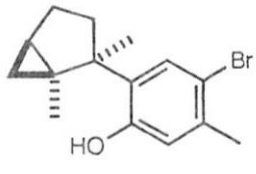
各海藻の主要な含臭素代謝産物は、20時間後には既に生合成されていることが明らかとなり、培養海藻の代謝産物の経時変化を観測することによって生合生過程についての知見が得られそうである。



1



2



3

研究施設・装置

JRR-4気送管（東海原研）

研究分野

海洋天然物化学、代謝化学、放射化分析

The production of Rh-105 and the application of this nuclide to radiopharmaceuticals
Rh－105の製造と放射性医薬品への利用

安東　醇、真田　茂、安東逸子
金沢大学医療技術短期大学部

1．はじめに

放射性同位元素（RI）による癌の診断と治療を目的として行った。制癌剤であるブレオマイシンに^{57}Coをキレート結合させた^{57}Co－ブレオマイシンは癌に非常に多く集積することが知られているが、^{57}Coの物理的半減期が272日と長いために臨床的に広く使用されるに至らなかった。一方、Coに化学的性質が類似しているRhはブレオマイシンとキレート結合し、in vitro 実験ではこの化合物は癌細胞に集積するといわれている。医療に使用可能なRhの同位体には^{105}Rh（β^-、γ、物理的半減期35.4hr）があるので、これを製造し、^{105}Rh－ブレオマイシンとして癌の診断治療を行おうとするものである。

平成6年度は^{105}Rhの製造とこの核種の無担体分離を目標として行った。

2．天然ルテニウム金属の中性子照射による生成物

（1）照射

天然ルテニウム金属粉を中性子照射した場合に生成する核種と生成量を知るために、この実験を行った。すなわち、天然ルテニウム金属粉を石英管に封入し、アルミニウムカプセルに入れ、JRR－3MのHR1で照射した。

照射条件
- 照射試料　天然ルテニウム金属粉　100mg
- 照射時間　3時間
- 熱中性子束　1×10^{14}（n／cm^2．s）

（2）生成物の測定

照射試料（100mg）をニッケルルツボに移し、Na_2O_2 2.1gを加えて、バーナーで加熱して試料を溶融した。1.5NHCl 40mlに溶かし、その中から5μlをろ紙にスポットし、Ge（Li）半導体検出器で生成物を測定した。また同様の条件でEu－152を測定し、これを標準として生成核種と生成量を計算した。

（3）生成核種と生成量

主な生成核種と照射終了50時間後の放射能を表に示した。

表1　主な生成核種と生成量
（照射終了50時間後）

^{105}Rh	約	80 MBq
^{97}Ru	約	11 MBq
^{103}Ru	約	31 MBq

この値は目的物の^{105}Rhの生成量が計算値よりやや少なかったが、ほぼ満足すべきものであった。

3．^{105}Rhの製造と分離

（1）^{105}Rhの製造

天然ルテニウム金属粉（^{104}Ruの存在比18.58％）を石英管に封入し、アルミニウムカプセルに入れ、JRR－3MのHR1で照射し、ここに示す核反応によって^{105}Rhを製造した。

$$^{104}\mathrm{Ru}\,(n,\gamma)\,^{105}\mathrm{Ru}\xrightarrow[4.4\mathrm{hr}]{\beta^-}{}^{105}\mathrm{Rh}$$

照射条件
- 照射試料　天然ルテニウム金属粉　25 mg
- 照射時間　3時間
- 熱中性子束　1×10^{14}（n／cm^2．s）

（2）照射試料からの^{105}Rhの無担体分離

B.Grazman and D.F.Trouner[1]の方法によって分離した。すなわち、30mlの2N

研究施設・装置
JRR－3M

研究分野名
生物照射効果・医学応用研究

KOHを入れたドレツセル式ガス洗浄ビンに、この照射試料を懸濁させ、Cl_2を通してRuをRuO_4として気化させた。CCl_4を入れたムエンケ式ガス洗浄ビンおよび3NNaOHを入れたムエンケ式ガス洗浄ビンにCl_2を導き、Cl_2と共に流出したRuO_4をCCl_4中に捕集し、ついで3NNaOH中にCl_2を捕集した。目的物の^{105}Rhは最初のドレツセル式ガス洗浄ビン中に留まっていた。この段階での^{105}Rhの収量と放射性核種純度を調べたところ、表2のごとくとなった。

（3）^{105}Rhの収量と放射性核種純度

表2に示すごとく、天然ルテニウム金属25mgを熱中性子束1×10^{14}（n／cm^2．s）で3時間照射した場合の^{105}Rhの収量（照射終了50時間後）では、15.1MBq～22.0MBqであり、放射性核種純度は98.3％～99.9％であった。不純物としては微量の^{103}Ruおよび^{97}Ruが認められた。試料1と2は同じアルミニウムカプセル中で、同時に照射したものであり、試料3と4も同様に同じアルミニウムカプセル中で、同時に照射したものである。同時に照射した試料（1と2、3と4）からは、ほぼ同量の^{105}Rhが得られた。放射性核種純度もほぼ満足すべきものであった。

表2　^{105}Rhの収量と放射性核種純度
（照射終了50時間後）

照射試料	^{105}Rhの収量（MBq）	放射性核種純度（％）
1	16.5	99.4
2	15.1	99.0
3	22.0	98.3
4	20.2	99.9

4．総括

初年度では^{105}Rhを純度よく分離するという目的どおりの成果が得られた。2年度は^{105}Rhをブレオマイシン等と結合させた^{105}Rh標識化合物を製造し、担癌動物を使用して、これらの標識化合物の生物学的性質をテストする予定である。

文献

1）B.Grazman and D.F.Trouner : Appl. Radiat. Isot., 39(3), 1988

Application to Veterinary Medicine of Stable Isotopes
安定同位体の獣医学への応用

N. Ito, I. Kunugiyama, Y. Furukawa
Department of Veterinary Radiology and Radiation Biology,
School of Veterinary Medicine and Animal Sciences, Kitasato University

The spleen is known as a storage organ of circulating blood. Especially, a spleen of racing horse can store one third of whole erythrocyte. However, the release mechanism of blood in full detail during strenuous exercise is not well known.

Four healthy thoroughbred horses and three splenectomized thoroughbred horses were experimentally used. The erythrocyte volume was measured using ^{50}Cr labeling method. The acquired ^{50}Cr (96%, natural abundance 4.3%) was oxidized into Na_2CrO_4 and ^{50}Cr solution (^{50}Cr 50μg/ml) was prepared. The ^{50}Cr-tagged blood was activated mainly by T-pipe of JRR-4, and measured by HPGe γ-ray spectrometer. The erythrocyte volume was calculated by $^{51}Cr/^{59}Fe$ counts ratio method.

Erythrocyte Volumes of normal and splenectomized horses at rest and after exercise were determined respectively. Blood in a spleen was thought that it is hardly mixed with circulating blood at rest. However, the blood volumes measured at rest were almost same as blood volumes after exercise. Therefore we considered that blood in a spleen is mixed completely with circulating blood in a short time (about one hour; Fig.1). In short, we thought that equine erythrocyte volume at rest is not able to measured by the erythrocyte labeling method. And it is thought the erythrocyte volume after exercise shows the whole erythrocyte volume.(Table)

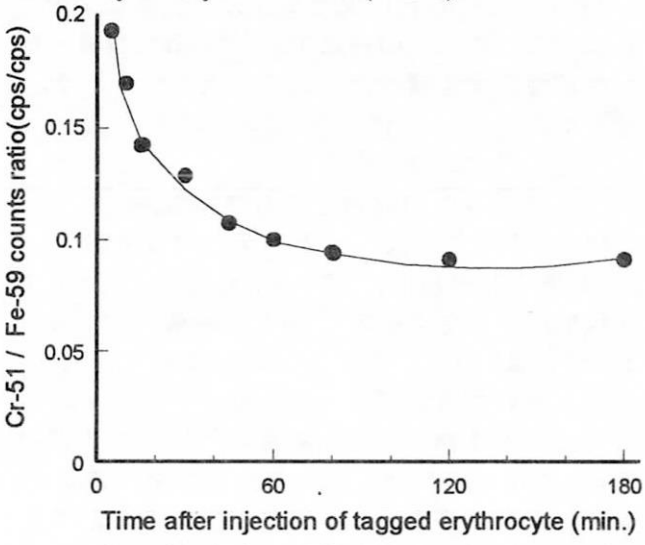


Fig.1 Variation of Cr-51 / Fe-59 counts ratio after injection of tagged erythrocyte

Table 1 Calculated blood volumes, blood cell volumes , and plasma volumes (ml/kg body wt.)

Normal horses

	At rest			After exercise
	In spleen	Circulating	Whole	Whole
Blood	22.0	84.6	106.6	81.2
Cell	17.5	29.6	47.1	47.1
Plasma	4.5	55.0	59.5	34.1

Splenectomized horses

	At rest			After exercise
	In spleen	Circulating	Whole	Whole
Blood	none	75.8	←	71.8
Cell	none	27.3	←	27.3
Plasma	none	48.5	←	44.5

Publications

1) N. Ito et al., "The role of spleen of racing horses as a storage organ of erythrocyte.", Equine Journal (in preparation)

Facilities and Instruments

JRR-4 T-tube, S-tube, Pneumatic tube

Research field

Veterinary medicine, Activation analysis

放射化分析による長寿命放射性核種の定量法の開発とその応用
牛甲状腺中の長半減期放射性ヨウ素の定量

Neutron Activation Analysis of Long-lived Radionuclides
-Determination of Long-lived Radioiodine in Cattle Thyroid Glands-

筑波大学化学系 荘司 準、関 李紀
Hitoshi Shoji, Riki Seki,Department of Chemistry, University of Tsukuba

はじめに

ヨウ素は人体では約12mg含まれており、その90%以上が甲状腺に存在し、甲状腺ホルモンとして重要な役割を担っている。

一方、放射性のヨウ素はウランの核分裂の際、高い確率で生成するので、原子力利用の発展により、原子力施設から放出することが予想される。中でも^{129}Iは半減期が1600万年と長いので、半減期の短い^{131}Iと共に、環境中の挙動が注目されている。本研究は核施設の影響を受けない地域の動物における^{129}Iのレベルを確立することを目的としている。

研究方法

試料の甲状腺は屠殺直後に摘出した。この1体分の甲状腺全量を凍結乾燥後、管状炉の内部にある二重の石英管の中で、はじめ窒素気流中で600℃まで加熱して炭化させ、次に酸素を通じて1000℃まで加熱し、完全に燃焼させた。このとき発生するヨウ素を活性炭0.1 g に吸着させ、中性子放射化分析用の試料を作成した。

原子炉照射は日本原子力研究所の4号炉のTパイプで3時間行なった。照射した試料は冷却後、活性炭から溶離し、イオン交換と溶媒抽出で妨害となる放射性核種とヨウ素を分離した。安定ヨウ素^{127}Iと^{129}Iは原子炉内の速中性子および熱中性子との^{127}I(n,2n)^{126}I,^{129}I(n,γ)^{130}I反応で生成した^{126}I(13.0d)および^{130}I(12.36h)のγ 線を測定して求めた。

研究結果

化学分離の結果、妨害となる核種は検出されなかった。この方法の検出限界は前記の照射条件で照射し、分離後20000秒測定するとして試料あたりの^{129}Iの量が1.2x10^{-6} Bqであった。

分析の結果を表１に、また今回の結果とこれまでに得られた結果をあわせて図に示した。

表１.牛甲状腺中の^{127}Iおよび^{129}Iの甲状腺あたりの濃度

	^{127}I(mg)	^{129}I(10^{-4}Bq)
No.1	38.6	6.76
No.2	36.7	12.7
No.3	51.9	8.16
No.4	5.83	5.22

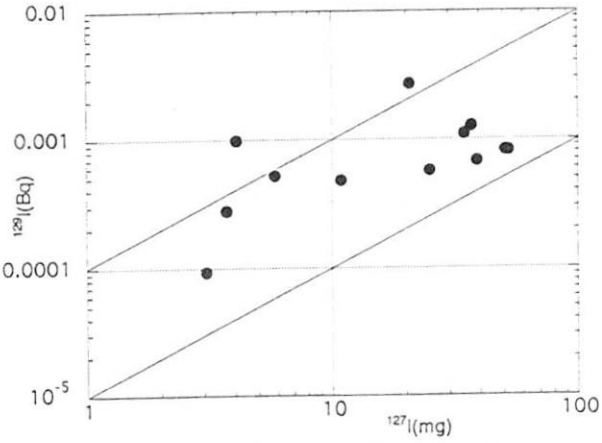


図１。牛甲状腺中の^{127}Iおよび^{129}Iの甲状腺あたりの濃度

甲状腺あたりの安定ヨウ素の量も^{129}Iの量もかなりばらつきがみられるが、安定ヨウ素との同位体比^{129}I/^{127}Iは0.24～1.4 x10^{-8}の範囲にあり、牛の甲状腺の現在のレベルは同位体比が2x10^{-8}で欧米の値と変わらないことを示唆するものであった。

研究施設、装置
原子炉：JRR－4
Facilities and Instruments
Reactor (JRR-4)

研究分野
放射化分析（環境）
Research Field
Activation Analysis(Environment)

ポーランドの土壌・底質中の有機態ハロゲン (Cl, Br, I)

研究代表者　立川　涼 (愛媛大学　農学部)
研究協力者　河野公栄、北村清司、山本恭資
田中芳寛 (愛媛大学　農学部)

1. はじめに

有史以来、人類は1,000万種以上にも達する化学物質を合成し、そのうち10万種ほどが日常的に使用されている。さらに、人間活動に伴い二次生成する化学物質の存在も考えられる。これらの化学物質のうち、特に環境残留性を有し、生物に顕著な毒性影響を与える環境汚染物質として有機ハロゲン化合物が注目されている。特に塩素の世界における生産量は1,000万トンと推定され、15,000種もの塩素を含む化学物質が日常的に使用されている。これらの有機塩素化合物以外にも、有機臭素化合物が合成・使用されている。このような状況のもと、環境中における分布と挙動が明らかにされているのはごくわずかであり、未だ検討されていない化合物が多数を占めることが考えられる。

ポーランドは、旧社会主義政権の崩壊後、民主化とともに旧政権時に急速な工業化によってもたらされた環境汚染の実態が次第に明らかにされてきた。本研究は産業活動の盛んな2大工業都市の有機ハロゲン化合物の環境中濃度について検討した。

2. 試料と方法

1993 年、北ポーランドのグダンスクおよび南ポーランドのカトビツェで採取した土壌および底質試料を用いた。試料中に存在する有機態ハロゲンを有機溶媒により抽出し、水洗後、脱水、濃縮の後、放射化分析を行った。放射化分析は日本原子力研究所 JRR-4 により中性子束 (3.7×10^{13} n / cm^2・s) 2 分間照射した後、直ちに高純度Ge同軸型検出器 (EG&G ORTEC MODEL GEN-15180)、多重波高検出器 (CANBERA SERIES 35 PLUS) を用い、^{38}Cl、^{80}Br および ^{128}Iを測定した。DDTs,PCBs等の個別有機塩素化合物は、既報に従いGC-ECDおよびGC-MSを用い測定した。

3. 結果と考察

グダンスクおよびカトビツェ試料より得られた分析結果を表に示す。ほとんどの試料より有機態ハロゲンが検出され、その濃度順位は、塩素>臭素>ヨウ素であった。しかしながら、ごく一部の試料では臭素がヨウ素より低い濃度を示した。これらの試料は、いずれもカトビツェの金属精錬工場や石炭鉱山にともなう産業活動の影響を受けている土壌・底質試料であるが、濃度順位が他試料と異なる理由については明らかでない。

グダンスクの底質試料のEOXとカトビツェの土壌試料のEOX濃度が比較的高い濃度を示している。表には、同時に今回測定を行った人工有機塩素化合物濃度を既知有機態塩素濃度(Known-EOCl)として示しているが、有機態塩素濃度 (EOX)と既知有機態塩素濃度は必ずしも、相関関係にあるとは言い難い。即ち、有機態ハロゲンの起源として、天然生成を考慮する必要がある。

4. 成果の公表

学会等発表

1) Kawano, et al., Occurrence of extractable organic halogens (EOX) in Polish marine sediments, Proceedings of the 19th Conf. of the Baltic Oceanographers, Aug. ,1994, Gdansk, Poland, 725-731.
2) Kawano, et al., Occurrence of extractable organic halogens (EOX) in some marine organisms, ibid., 732-738.

研究施設と装置名
JRR-4　気送管 (短寿命核種照射装置)

研究分野
放射化分析

Concentrations of Extractable Organic Halogens (EOX) in Soils and Sediments from Poland (ng/g, dry weight)

Sample	EOCl	EOBr	EOI	EOX	Known-EOCl
Gdañsk					
Soil					
1	70	8.0	5.1	83	10
2	82	28	3.4	110	31
3	170	12	9.6	190	16
4	86	9.5	-	96	14
5	390	16	6.9	410	9.3
6	1200	20	7.9	1300	18
7	2900	31	8.1	2900	24
8	780	26	6.7	820	16
9	550	22	11	580	3.2
10	470	48	5.8	520	67
11	410	39	12	460	18
Sediment					
12	16000	130	60	16000	92
13	560	120	11	690	10
14	280	21	8.0	310	96
15	32000	670	160	33000	510
16	5300	170	14	5500	140
17	41000	470	89	41000	220
18	2600	100	41	2800	32
19	17000	370	110	18000	400
20	280	19	9.6	300	1.8
21	4700	160	32	4900	2.6
22	2000	67	16	2100	34
23	2900	260	16	3200	14
Katowice					
Soil					
24	23000	190	29	23000	610
25	3300	120	15	3400	78
26	750	30	12	800	58
27	1700	37	10	1700	440
28	1500	64	16	1600	560
29	680	43	17	740	320
30	9700	-	57	9800	420
31	1000	51	9.7	1100	200
32	160	0.10	0.03	160	82
Sediment					
33	130	4.5	1.1	140	1.4
34	2200	44	22	2300	29
35	6000	250	460	6700	900

中性子放射化分析法を用いた環境モニタリング法の研究

The Study on the Methods of Environmental Monitoring Using NAA

伊澤郡藏

宇都宮文星短期大学

1．緒言

非破壊・迅速分析法をしてすでに技術の確立している中性子放射化分析法を用いて環境試料中の微量元素の定量を行い、環境汚染のモニタリングが可能であることを示す。　前年度、植物葉を試料として実験を試みたが植物葉の状態による不安定さが結果の再現性を損なうことが認められた。

本年度は定量用ろ紙を試料として前年度と同様な場所で検討を行った。

2．実験

1．熱中性子照射とγ線スペクトル測定と解析

ポリエチレン袋に封入した試料の照射は日本原子力研究所 JRR-4 原子炉のT パイプで行った。前年度の結果から照射時間は 40 分間、放射能の測定は約1週間冷却後，Ge(Li)検出器（Auto Sample Changer 付）で 32,000 秒測定した。データはγ線スペクトル自動解析プログラム SPY-1を一部変更してパソコンでオフラインで解析した。

2．照射試料の調製

環境調査の対象とした場所は宇都宮市を貫通する県道（通称平成通り）で行った。本道路は国道新4号線を東端として東北道鹿沼インターを西端とするほぼ延長 9 km の道路であり、宇都宮市街地をバイパスする交通量の特に多いところである。また、国道4号線、旧国道4号線、県道等南北に走る道路と直交するため常時渋滞をする道路である。

比較的清浄な地点と、交差点の付近の 汚染のひどい地点5ヶ所を選びんだ。試料のろ紙は直接雨に濡れないようにプラスッチク製のケースに入れ道路の中央分離帯に設置した。

試料は1週間間隔で4分割して回収し、乾燥後ポリエチレン袋に封入し、中性子照射を行った。

3．結果

照射後、約1週間冷却後、放射能の測定を行った。γ線スペクトルから定量可能な元素として Br の外に Ca, Cr, Fe, Co, Zn, As, Sr, Cd, Hg などを見いだした。自動車排気ガスに関係の深いと考えられる Br に注目して各地点の濃度を定量した。

5地点で 1週間間隔で4回の試料の回収をおこなった。結果の一部を図に示した。試料の採取場所A，C地点は比較的清浄な地点、B，D，は交差点で汚染が激しい地点である。臭素濃度は同一条件で測定した ^{82}Br の 776.5 keV のピークの計数値で示した。

結果の再現性の点で検討の余地は残るが、4回の採取試料で時間の経過と共に臭素濃度の増加の傾向は認められた。汚染の最も激しいB地点では時間経過に対し比例関係が見え出せたが、他の地点の結果は比例関係はない。試料のろ紙が雨にぬれて付着物が流下するなどの原因も考えられ、現在さらに別な方法の検討を進めている。

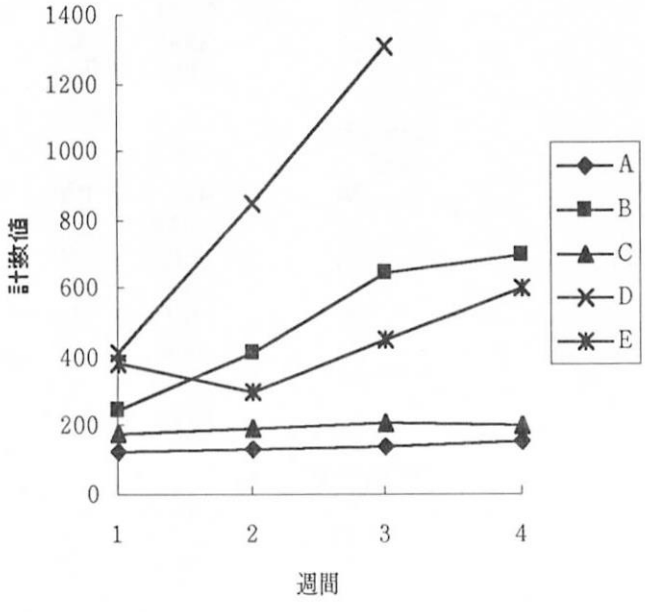


図　ろ紙に付着する臭素濃度

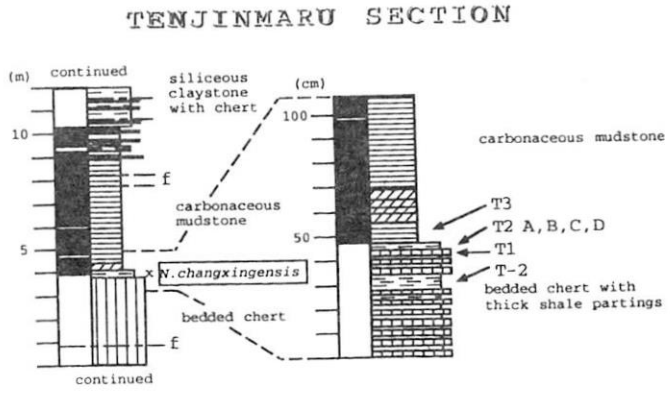
原子炉：JRR-4 T-パイプ　装置名：気送管・γ-スペクトロメータ　　分野：放射化分析（環境）

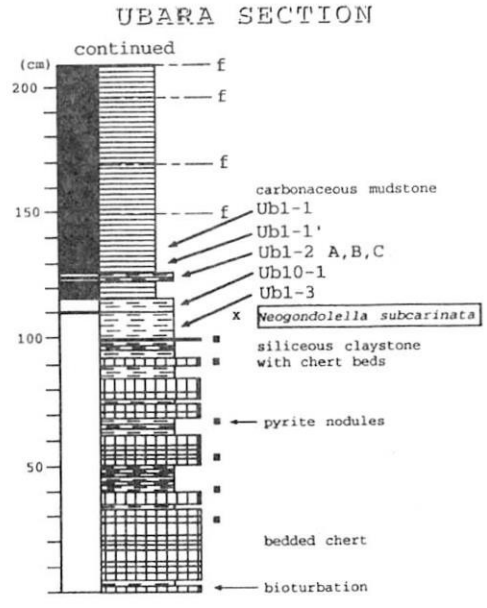
研究テーマ：微小粒鉱物中の微量元素の挙動に関する鉱物化学的研究（III）
表題：日本産P/T境界試料中のイリジウムの中性子放射化分析

豊田和弘[1)]・角和善隆[2)]
1）東京大学大学院・理学系研究科
2）東京大学・教養学部

地球上での生命誕生以来、生物大絶滅事件が何度かあったことが知られている。特に恐竜の絶滅で有名な白亜紀/第三紀（K/T）境界にはイリジウムの濃集が各地の試料で検出されていることから、地球外物質の衝突事件などが想定されている。二畳紀/三畳紀（P/T）境界では顕生代最大の生物絶滅事件があり、世界各地のP/T境界試料について研究が行われているが、それらは主に浅海の炭酸塩岩層の試料である。一方、近年日本では深海の層状チャート層においてP/T境界を含む地層が分布していることが報告されており、浅海とは異なる情報が得られる可能性がある。本研究で分析した試料は次の２地点、四国東部、徳島県木村村、天神丸付近の剣山スーパー林道沿いに露出する秩父累帯天神丸層と、京都府天田群兎原（うばら）付近に分布する丹波帯Ｉ型地層群に相当する地層である。実は両者ともP/T境界は厳密に決定されていない。本研究では層状チャート又は粘土岩と黒色泥岩の境界がP/T境界である可能性が有力であると想定して、以下の２つの柱状図に示した部位から採取した天神丸６試料（Ｔシリーズ）と兎原７試料（Ｕｂシリーズ）中のイリジウムについてＩＮＡＡをおこなった。

試料は日本原研東海村原子炉ＪＲＲ－２のＶＴ-７で熱中性子フラックスが２．４ｘ１０^{13}（ｎ／ｃｍ^{2}・ｓｅｃ）で５０時間サイクル照射をおこなった後、天神丸６試料については約２カ月、兎原７試料については約５カ月冷却して１試料につき８万秒計測した。イリジウムの標準溶液を作成希釈して高純度石英管中で乾固し封入した３試料を標準として、試料13試料および標準試料ＳＡＲＭ７の２試料を同じく高純度石英管中にそれぞれ封入したものと同時に照射した。ＳＡＲＭ７中のイリジウムの含有量は文献値が７４ｐｐｂのところ、６８±３ｐｐｂと６３±３ｐｐｂという定量値がでてきた。生成核種のＩｒ-192は半減期が74.4日で、主なγ線エネルギーは316.5ＫｅＶと467.9ＫｅＶだが、両方のピークが同時に検出された試料はなく、その検出限界は約０．０５ｐｐｂであった。現在のところ厳密なP/T境界は確定していない以上、深海P/T境界層におけるイリジウムの濃集の有無について結論を出すためには以下の路頭の黒色泥岩層内部などについて綿密に試料を採取して分析する必要があるだろう。





原子炉：ＪＲＲ－２　　装置：照射孔　　分野：放射化分析（地球化学）

海洋堆積物における微量元素の分布

研究代表者　大崎　進（九州大学　アイソトープ総合センター）
研究協力者　百島則幸（九州大学　理学部）
杉原真司（九州大学　アイソトープ総合センター）

1．はじめに

海洋底堆積物は、堆積速度が遅く、数千年をスケールとした環境を保存している。特に最近は、地球温暖化等の影響により、海洋環境の変動が予測され、この変動が堆積物にどのように反映しているかを研究することを目的としている。

今回は、南太平洋で採取した海洋堆積物について、主要元素及び微量元素の深度分布を測定し、堆積当時の環境及びその変化を調査し、環境の変化を受ける元素や変化の状態について研究を行った。

2．実験

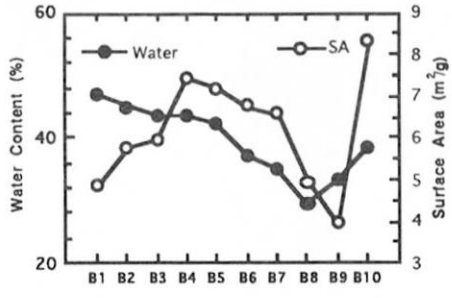
東大海洋研白鳳丸KH-92-4航海で採取したボックスコアサンプルを、窒素雰囲気で約1cm間隔に切断しそのまま乾燥させ、含水量を求めた。又、窒素ガス吸着法により表面積を求めた。

試料採取　6°37′S、153°35′E
1992年9月26日
深度5190m

照射は、JRR－4　Tパイプで、20分及び気送管で10秒の照射を行った。気送管照射は照射直後、20分は照射後約1週間冷却し、Ge半導体検出器でγ線を測定した。

3．結果と考察

含水量と表面積の深度変化を下図に示す。B-1は海底表面である。



放射化分析では、20元素を定量した。濃度の深度分布をみると、B－5付近にピークを持ち、その前後ではほぼ同濃度を示す元素と、図に示す含水量の分布と同様に徐々に減少し大きな変動のない元素に大別できる。堆積物の色の変化等もB－5の部分で見られることから、堆積環境が大きく変化していることが推察される。

ここで、沈降粒子に含まれる代表的な元素のCa濃度で規格化してみると、ピークの位置がB－3付近に移動し、ピークの高さが異なる2つのパターンになる。顕著なピークを示す元素は、Sc, La, Hf, Cr, Zn, Eu, Mn であり、小さいピークを示す元素は、Al, Fe, Mg, Yb, Ce, Co, V であった。定量した殆どの元素が、この深さにピークを持つことから元素組成が変化し、深さ方向への移動の境界になっている可能性がある。また、Cs－137がこの深さまで検出されていることからも、同様に考えられる。今回は測定してないが、酸化還元の状態がこの部分で変化していることも考えられる。

4．成果の公表

学会発表

杉原、百島、大崎　第32回理工学における同位元素研究発表会（1995）

研究施設と装置名
JRR-4

研究分野
放射化分析、環境放射能

Neutron Activation Analysis of Cosmic Materials
宇宙物質の中性子放射化分析

M. Ebihara, P. Kong, H. Ozaki, H. Hidaka and H. Nakahara
海老原充・孔屏・尾嵜大真・日高洋・中原弘道
Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University
東京都立大学理学部

1. Introduction

According to condensation calculation, refractory siderophiles (Re, Ir, Os, Ru, etc.) are predicted to condense from a gas of solar composition before the condensation of silicates. In ordinary chondrites, refractory siderophile condensates were later hosted in common Fe-Ni alloys. Therefore, refractory siderophiles are thought to be unfractionated from each other in chondritic meteorites, and should thus occur in the same proportion in meteorites.

For ordinary chondrites, fractionation of refractory siderophiles was found mainly in equilibrated ordinary chondrites (hereafter, EOC) as there were only few data of unequilibrated ordinary chondrites (hereafter, UOC). The discovery of Antarctic meteorites made it possible to study UOC much more intensively than before, because a relatively large number of UOC have been collected in Antarctica. In this study, we simultaneously determined Re, Os and Ir in Antarctic UOC by radiochemical neutron activation analysis (RNAA). In ordinary chondrites, refractory siderophiles are mostly hosted in metal phases. As absolute contents of the refractory siderophiles are accordingly dependent on the content of metal, the simultaneous determination of these elements is highly preferable.

2. Experimental

Antarctic UOC (both from the National Institute of Polar Research (NIPR), Japan and from NASA, USA) were analyzed. The samples used in this work were received in chips, which were taken from interior portions of individual meteorites. About a few hundred mg of each sample was ground in an agate mortar and 50 to 100mg of the powdered sample was sealed in a synthesized quartz tube and irradiated at a neutron flux of 5×10^{13} n/cm^{2}s for 12h in the JRR-4 reactor of the Japan Atomic Energy Research Institute. Reference standards were prepared from appropriate chemical reagents and were simultaneously irradiated with the meteorite samples. After irradiation, the samples were cooled for a few days and were subjected to radiochemical purification of Re, Os and Ir. We used the radiochemical procedures of Ozaki et al. [1994].

3. Results and discussion

In each analytical run, an Allende reference sample prepared in our lab was analyzed as a monitor. From the results, we can conclude that (i) our values are consistent with the literature data, and (ii) reproducibilities of the data are fairly satisfactory, especially for Re, as suggested by standard deviations (3.4 % for Re, 12.7 % for Os and 13.2 % for Ir; 1s). Errors due to counting statistics are equal to (for Re) or much smaller than (for Os and Ir) the standard deviations. Typical values and the ranges (in parentheses) of the counting error (1s) are 2.3 % (1.5 to 3.5 %), 3.8 % (2.8 to 7.6 %) and 3.3 % (2.7 to 3.9 %) for Re, Os and Ir, respectively.

Relative abundances (in weight ratio) of Re, Os and Ir for the UOC analyzed in this work are averaged and summarized in Table 1, where the average values for individual chemical groups also are compared. In addition, literature data for non-Antarctic UOC, EOC and various groups of carbonaceous chondrites are shown for comparison. From this table, it can be seen that Ir/Os ratios are essentially constant for all the groups of chondritic meteorites listed in Table 3; a slightly smaller value of the Ir/Os ratio is found for the Antarctic UOC, but it is indistinguishable from the C1 value when considering analytical errors.

In contrast to the Ir/Os ratio, both Re/Os and Re/Ir ratios are more variable among the groups of chondrites referred to in Table 1. The Re/Os and Re/Ir ratios of ordinary chondrites, especially of Antarctic UOC, are accompanied by fairly large standard deviations. These errors are far beyond the estimated analytical uncertainties involved in RNAA, and, hence, should be regarded to imply variability in the meteorites. In general, Re/Os and Re/Ir ratios for ordinary chondrites are systematically larger than their C1 values. If losses of Re had occurred by weathering on Antarctica, Re/Ir and Re/Os ratios would be both systematically lowered. As we found the opposite trend, losses of Re by weathering can be excluded. Apparently, the C1 value and the values for ordinary chondrites are inconsistent.

Table 2 shows atom abundances of Re, Os and Ir relative to 10^6 Si atoms for various groups of ordinary and carbonaceous chondrites. For the abundance of Re, H chondrites give the highest value of 0.665 (atom relative to 10^6 Si atoms) whereas C1 chondrites yield the lowest values. Recently, Palme and Beer presented a new estimate of the solar system value for Re (0.0541), which is slightly higher than the previous values, but is still lower than those for C2, C3 and H groups of chondrites. Considering that any of the currently proposed (and accepted) values for solar system abundance of Re is the lowest among (Si-normalized) Re abundances in these groups of

---

Facilities and instruments

JRR-4 (S-ring)

Research field

Cosmochemistry

Table 1. Relative abundances (in w/w %) of Re, Os and Ir in UOC, EOC and carbonaceous chondrites

	Ir/Os	Re/Os	Re/Ir
Ordinary chondrites			
UOC			
Antarctic (this work)			
H	0.889 ± 0.081[a] (11)[b]	0.0849 ± 0.0160 (11)	0.0956 ± 0.0169 (11)
L	0.893 ± 0.086 (15)	0.0826 ± 0.0251 (15)	0.0918 ± 0.0246 (15)
LL	0.836 ± 0.050 (12)	0.0722 ± 0.0130 (12)	0.0865 ± 0.0154 (12)
all groups	0.874 ± 0.079 (38)	0.0800 ± 0.0201 (38)	0.0912 ± 0.0202 (38)
Non-Antarctic			
all groups (literature)	0.933 ± 0.044 (15)	0.0940 ± 0.0074 (70)	0.0989 ± 0.0100 (5)
all data of UOC[c]	0.890 ± 0.076 (53)	0.0821 ± 0.0194 (45)	0.0921 ± 0.0194 (43)
EOC			
all data of EOC[d]	0.938 ± 0.052 (70)	0.0944 ± 0.0076 (35)	0.1021 ± 0.0086(27)
all data of OC[e]	0.917 [0.98, 0.93][f]	0.0875 [1.26, 1.17]	0.0956 [1.28, 1.26]
Carbonaceous chondrites			
C1 *A&E*	0.935 [=1, 0.94]	0.0695 [=1, 0.93]	0.0744 [=1, 0.98]
A&G	0.990 [1.06, =1]	0.0751 [1.08, =1]	0.0759 [1.02, =1]
C2	0.935 [1.00, 0.94]	0.0778 [1.12, 1.04]	0.0838 [1.12, 1.10]
C3	0.939 [1.00, 0.95]	0.0787 [1.13, 1.05]	0.0831 [1.11, 1.09]

[a]Standard deviation (1σ).
[b]Number of analyses.
[c]Data from this work (for Antarctic meteorites) and literature (for non-Antarctic meteorites).
[d]Data from literature (for non-Antarctic meteorites).
[e]Ordinary chondrites. Weighted means of UOC and EOC values are listed.
[f]Relative values normalized to C1 ratios. The initial and following figures are ratios relative to C1 values of *A&E* and *A&G*, respectively.

chondrites, its value should be changed to a larger value. It is apparent that Re is fractionated from Os and Ir between ordinary and carbonaceous chondrites. As Re is the most refractory element among siderophile elements, the condensation and/or accretion processes must be highly responsible for such a fractionation.

4. Publication

(1) M. Ebihara, S. Kimura and H. Akaiwa; "Radiochemical neutron activation analysis of trace lanthanoids in geological and cosmochemical samples", Fresenius'J. Anal. Chem. 351, 514-520 (1995).

(2).M. Ebihara and H. Ozaki; "Re, Os and Ir in Antarctic unequilibrated ordinary chondrites and implications for the solar system abundance of Re" Geophys. Res. Lett (in press).

Table 2. Atomic abundances of Re, Os and Ir relative to 10^6 Si atoms

Meteorite groups	Re	Os	Ir
Carbonaceous			
C1 *A&E*	0.0507	0.717	0.660
A&G	0.0517	0.675	0.661
C2	0.0612	0.764	0.710
C3	0.0619	0.759	0.720
Ordinary			
H	0.0665	0.723	0.669
L	0.0353	0.403	0.366
LL	0.0258	0.324	0.270

本邦に落下した隕石の^{53}Mnの測定

Determination of Mn-53 in meteorites fallen in Japan

研究代表者　島正子　（国立科学博物館）
研究協力者　岡田昭彦　（理化学研究所）

1．はじめに

昨年に引き続き、隕石中の^{53}Mnの測定を計画した．より確実に隕石の宇宙空間における変遷を把握するために，比較的低エネルギーの宇宙線の照射により隕石中に生成する^{53}Mnを測定することが必須である．ところが，^{53}Mnは，X線しか出さないので，その微量を測定するためには，熱中性子放射化を行って，^{54}Mnに変換し，そのγ線を測定しなければならない．

^{53}Mn(n,γ)^{54}Mn反応以外で^{54}Mnを生成する主な反応には，^{55}Mn(n,2n)^{54}Mn，^{54}Fe(n,p)^{54}Mn がある．隕石から分離した金属鉄中に含まれるマンガン試料中に極微量にしか存在しない^{53}Mnを精密に測定するためには，カドミウム比の高い原研 JRR-3炉により，放射化により引き起こされる上記妨害反応極力除くことが必須の条件となる．

2．試料の準備状況

1995年2月に石川県能美郡根上町に落下した根上隕石をはじめ，本邦に落下した球粒隕石から金属鉄を分離した試料１６個がすでに用意されており，このほかさらに美濃隕石や国分寺隕石のようなシャワー隕石（隕石が大気圏に突入した時に爆発をおこし，多数の隕石を雨のように降らす隕石）が２０個余り用意されている．シャワー隕石を系統的に調べることは，隕石が地球に突入した後の，まだ全然解明されていない状態の変化を知る上でも重要である．

3．照射が不可能で，結果が得られなかった理由

１．で述べたように，隕石の中に宇宙線の照射により生成している^{53}Mnを精密に測定するためには，極力共存する鉄，及び天然のマンガンからの^{54}Mnの生成を防ぎ，かつ^{53}Mnからできるだけ効率よく^{54}Mnを生成させなければならない．このためには，JRR-3の熱中性子束/速中性子束が1000以上の場所で，全熱中性子束が 10^{19}n/cm^{2}になる程度の時間，中性子放射化分析を行う必要があり，昨年度以前からこの要望を出していたが，一昨年度に続きこの要望がいれられなかった．この実験では，それぞれの隕石の全体の試料量が限られていて，無尽蔵に試料を用意することが出来ないために，実験は１発勝負となる．このような理由でついに平成６年度の中性子照射は辞退せざるを得なかった．

研究施設
ＪＲＲ－３

研究分野
宇宙化学・放射化分析

隕石試料の放射化分析（Ⅱ）

Activation analysis of meteorites (Ⅱ)

永井尚生[1]、本田雅健[1]、今村峯雄[2]　([1]日本大学文理学部、[2]東京大学原子核研究所)
[1] College of Humanities and Sciences, Nihon University, [2] INS, University of Tokyo

1．はじめに

^{53}Mn (半減期3.7x10^{6}年)は、隕石中で宇宙線と、主に鉄との核反応により生成する核種(宇宙線生成核種)であり、隕石の照射年代等の隕石の履歴を知るために重要な核種であるが、半減期が長く、壊変形式がEC，no γであるので、そのままではほとんど検出不可能である。しかしながら通常の放射化分析と同様に^{53}Mn (n,γ) ^{54}Mn 反応を利用して^{53}Mnを^{54}Mn に変換し、生成した^{54}Mnの放射能測定を行うことにより^{53}Mnの検出が可能となる。この分析法において、^{53}Mnの安定同位体 ^{55}Mn 及び主成分の鉄により、妨害反応 ^{55}Mn(n,2n)^{54}Mn 及び ^{54}Fe(n,p) ^{54}Mn が発生することが問題となる。従ってこの妨害反応の影響を最低限に抑制することが^{53}Mnの放射化分析において必須であり、照射条件としてはthermal / fast の高いことが要求される。昨年度まで、この条件を満たす照射孔がなかったために隕石試料の分析は行うことができなかった。従って今年度はこの条件を満たす照射孔を探すことを試みた。

2．実験

thermal / fast の高いという条件を満たすのは炉心から離れた照射孔であろうと予測される。既にHR-1,2及びPN-2,3について照射を行いこの条件を満たす照射孔もあったが、もう一つ10^{18}程度の熱中性子照射も必要な条件であるので、これらの照射孔は本研究には使用できない。今回の実験では、これら２つの条件を満たすと思われる、比較的外側に位置するDR孔において１サイクルの照射を行った。標準試料として、^{53}Mn約0.1dpm、Fe3～13mg、Mn5～50mgを含むような試料を、^{53}Mn、Feは溶液をAl箔上で乾固して調製したもの、Mnはmetalをそのまま使用した。DR孔上部の中性子スペクトルの特性を調べるため、これらの試料を１カプセルあたり２カ所づつ約75mm間隔になるように、外包みのAl箔で成形し、3カプセル（上段、中段、下段）をJRR3M－DR孔最上部において、１サイクル照射し、^{53}Mn (n,γ) ,^{55}Mn (n,2n), ^{54}Fe(n,p) により生成する^{54}Mnの835keV γ線を測定した。一方、(n,γ)反応のモニターとして、包装材のAl箔中に含まれるScから、^{45}Sc(n,γ)により生成した^{46}Scも同時に測定した。

3．結果

測定結果をTable 1 に示す。この結果からDR孔上部においては、照射位置が高くなるにつれ $\phi_{thermal}$, ϕ_{fast} 共に単調に減少するが、thermal / fast は、初め高くなるが、途中から低くなる。この現象は原子炉のプールの水面あたりで起こっていると思われる。得られたthermal / fast (^{53}Mn (n,γ)／^{55}Mn(n,2n)) を、過去の他の照射孔での実験と比較してTable 2 に示す。その結果今回行った照射条件ならば、鉄隕石・コンドライトの金属部分等の^{53}Mnの分析が可能であることがわかった。しかしながらコンドライトの石質部分のように、高濃度（～3000ppm）のMnを含む試料に対してはthermal / fastにして130程度以上が要求される。従ってこのような試料については、DR孔上部は不適であることがわかった。

研究施設・装置
JRR-3M　DR-1

研究分野
宇宙化学

Table 1

Irradiated Position**	(n, γ)/(n,2n) ^{53}Mn/Mn	Sc/Mn	^{54}Mn(dpm) (/dpm ^{53}Mn)	(/mgMn)	^{46}Sc (dpm/mgAl)
No.1 400 mm	20	4.1	3.7 ±0.2	3.7 ± 0.1	15.4 ±0.2
No.2 325 mm	(35)	6.0	8.5 *	4.8 ± 0.1	29.0 ±0.4
No.3 250 mm	48	7.1	17.7 ±0.7	7.3 ± 0.1	52.0 ±0.2
No.4 175 mm	(42)	6.4	24.7 *	11.8 ± 0.2	76.0 ±0.6
No.5 100 mm	37	6.0	37.4 ±1.4	20.1 ± 1.1	121.1 ±0.2
No.6 25 mm	(32)	5.4	44.6 *	28.2 ± 1.9	152.4 ±0.7

* Estimated by ^{46}Sc and ^{53}Mn activities

** Distance from bottom of the irradiation basket for DR-1

今後はDR孔上部において鉄隕石・コンドライトの金属部分等の^{53}Mnの放射化分析を行う予定であるが、並行して、引き続きコンドライトの石質部分の分析が可能な thermal / fast の高い照射孔（場所）を探す予定である。

4. 成果の公表

M.Honda, et al., "Y and REE determination by NAA", Geochemical Journal, 29, No.1 (1995) 55-65

Table 2

Irradiation hole			^{54}Mn (n, γ)/(n,2n)
JRR3M	DR-1	400 mm	20
		325 mm	(35)
		250 mm	48
		175 mm	(42)
		100 mm	37
		25 mm	(32)
	HR-1		3
	HR-2		3 — 9
	PN-2		52
	PN-3		(260)
JRR2	VT-5		13 — 26
JRR3	VG7-6	(1978)	260

南極氷上，氷中宇宙物質・火山灰の起源に関する研究

Studies on origin of cosmic matters and tephras in/on Antarctic ice.

福岡孝昭（学習院大学理学部化学教室）
田澤雄二（京都大学理学部物理学第二教室）

南極氷上で発見，採集された隕石には新種の隕石，珍しい隕石がある．南極氷は地球岩石試料の汚染を受けないので，宇宙塵試料の良好な供給源である．これら南極産宇宙物質は太陽系形成時初期の情報を提供してくれると期待される．南極氷床コアには、そのpH，陰イオン化学組成等から過去の世界各地の巨大噴火が記録されていると考えられている，しかし氷の化学組成からは火山を特定できない．そこで氷中より火山灰粒子を取り出すと，その微量元素組成から，給源火山を推定することができる．

ここではこれら一連の研究のうちから，南極みずほ基地で掘削された氷床コア中より採取された宇宙塵試料の研究結果を報告する．

南極みずほ氷床コア中の宇宙塵

南極氷床上には長年月にわたって宇宙塵が落下していると考えられる．この宇宙塵の落下頻度の経年変化に関する研究は惑星科学の重要な研究テーマである．南極みずほの氷床コア試料は700m深まで掘削され，過去１万年間の情報が得られると考えられている．落下頻度の経年変化を論じる前に，氷床コア中より取り出した宇宙塵と思われる球粒（以下ここでは宇宙塵と呼ぶ）が本当に宇宙起源であるかを決める必要がある．また宇宙塵にも多種のものがあり，起源により組成が異なると考えられる．どのような種類に分類できるかも課題の一つである．

試料と実験

国立極地研究所低温室内で，コア氷を上部から7~10cmおきに切り出す．この氷塊を融解し，孔径0.2μmのフィルターで吸引濾過し，フィルター上の宇宙塵を実体顕微鏡下でさがす．今回，上部から約200年分のコア氷から確認された宇宙塵のうち，４ヶについて機器中性子放射化分析（INAA）を行った．

試料重量をエレクトロマイクロバランスCahn 29で測定後，薄いポリエチレンシート約3x3mmにはさみこみ，熱シールする．これを照射容器に入れ，さらに照射カプセルに入れ，JRR-4炉Pn装置（4 x 10^{13}n/cm^{2}sec）で５分間中性子照射後，数分冷却後約７分間Ge検出器でAl，Mg等のγ線測定を行い，さらに数時間冷却後20~60分間Ge検出器でMn，Naのγ線を測定した．約１ヶ月冷却後ポリエチレンフィルムを取り除いて宇宙塵試料を１粒ずつ，内径1.5mmの合成石英管に封入した．これらの試料はJB-1ガラス，隕鉄（キャニオンダイアブロ）片等とともにJRR-3M炉のHR-1（1.2 x 10^{14}n/cm^{2}sec）で98時間中性子照射された．照射後5~7日冷却後，宇宙塵試料は約24時間Ge検出器でγ線測定を，さらに１ヶ月冷却後各試料3~4日間γ線測定し，Fe，Cr，Sc，Co等の分析を行った．

INAA終了後，これらの宇宙塵についてX線回折を行い，鉱物の同定を行った．さらに，SEM像の撮影とEPMA分析を行っている．

結果と考察

INAAの結果を表１に示した．標準岩石試料粉末から作製したガラス片の分析結果はJB-1を標準試料とした時，BHVO-1の結果は文献値と良い一致を示している．これは10μg以上では重量が正しく測定されており10~25μgオーダーではこれら標準試料が均一であることを示している．また計数値からくる誤差も小さめであるが，重量の小さい（0.9~1.7μg）宇宙塵試料の誤差はFe，Cr，Coを除くとかなり大きい．今後これら微小試料のINAAでは精度傾上のために，Al，Mg，Ca等短寿命核種を利用したINAAでは，気送管照射の照射時間を長くする必要がある．この場合，照射容器，カプセル中の不純物による放射能をどのようにして減らすかが問題となる．長寿命核種によるINAAについても，さらに長時間の中性子照射が必要である．

気送管照射では視認できるように試料を

JRR-4 Pn,JRR-3M HR-1,　　宇宙・地球化学試料の放射化分析

3 x 3mm のポリエチレンシートに封入したが，この方法は試料の迅速な取扱いにきわめて有効であった．

宇宙塵のX線回折の結果はスピネル構造であることを示した．したがって，化学組成を考えるとマグネタイトであると考えられる．するとFe含有量が小さめに出ていることになるので，試料重量はいづれも大きめであることになる．これは1μgオーダーの試料重量の測定がきわめて困難であることを示している．今後EPMA分析（試料の重量を必要としないで，Fe，Mg等の分析ができる）の結果で，重量及びINAAの結果を補正する必要がある．

ここで分析した４ヶの宇宙塵からは，宇宙起源物質の判定規準の１つであるNiが検出されなかった．しかしマグネタイトを主成分とする宇宙塵の存在はこれまでに報告されており，今回分析したみずほ氷床コア中の宇宙塵は，宇宙起源である可能性がある．今後さらに多くの宇宙塵が分析され，情報が蓄積されることが期待される．

成果の公表

1) Y. Tazawa, T. Fukuoka, H. Ymanouchi, Y. Miyako, K. Endo, M. Kohno, and Y. Fujii, "Possible cosmic spherules in the Mizuho ice core, Antarctica," Antarctic Meteorites, XX, 249-250 (1995).

表１　南極みずほ氷床コア中の球粒のINAAの結果

	M23-1	M13-1	M3-1	M6-3	JB-1	BHVO-1	Error (%)
Wt (μg)	1.1	1.6	1.7	0.9	15.2	25.7	
Al_2O_3 %	-	-	2.0	-	[14.53]	15.4	25[1]
FeO %*	28.5	40.5	45.2	26.4	[8.11]	11.5	1
MgO %	16	15	11	-	[7.73]	8.34	20-30[2]
CaO %	-	20	-	-	[9.29]	15	40[3]
Na_2O %	80 ppm	-	-	32 ppm	[2.79%]	2.22%	13[4]
MnO %	0.44	0.10	0.17	0.20	[0.16]	0.19	5-10[5]
Cr ppm	87	57	71	55	[414]	290	1-4
Lu ppm	0.021	0.013	0.073	0.027	[0.37]	0.31	20-60[6]
Sc ppm	0.05	0.08	-	-	[28.9]	33.2	25-50[7]
Co ppm	1.2	10.1	11.0	1.6	[39.1]	50.3	1-2[8]

1) BHVO-1 (17%), 2) BHVO-1 (10%), 3) BHVO-1 (12%), 4) BHVO-1 (5%), 5) BHVO-1 (1%), 6) BHVO-1 (5%), 7) BHVO-1 (1%), 8) M23-1 (14%), M6-3 (12%)　　* 全鉄として　　[ ] は標準値

地下熱源による微量元素の移行挙動
Migration Behavior of Trace Elements with Geogthermal Sources

木村幹　横田裕子　原川裕章　石井俊一
Kan Kimura Yuko Yokota Hiroaki Harakawa Shunichi Ishii
遠藤由敦　佐川恵美子　新城則子　成田弘一
Yoshinobu Endo Emiko Sagawa Noriko Shinjo Hirokazu Narita

青山学院大学　理工学部
College of Science and Engeneering, Aoyama Gakuin University

わが国は温泉、火山に富み、地表の試料についてﾃﾞｰﾀを蓄積することにより地下の情報を推測することも可能となる。温泉・鉱泉水では、微量成分元素及び同位体比の測定結果より温泉水そのものの起源・成因について考察を行ってきた。１９９２年度は特に砒素（放射化分析）と水銀（原子吸光法）の定量結果より火山性、海岸性温泉と有馬型温泉の差異を明らかにしてきた。本年度は、温泉蒸発残渣の機器放射化分析を中心として有馬型温泉について成因を深く考察する。また岩石では海洋底噴出物試料を対象としてパラジウムの定量を行い、他の貴金属の定量結果と比較考察する。

有馬型温泉である有馬温泉６～７カ所と鹿塩鉱泉２～４カ所のついての短時間及び長時間照射による放射化分析の結果を表1a、bに示す。

表１ａ

サンプル名	Al（μg／ml）	Mn（μg／ml）	V（μg／ml）
有明１	4±3	40±20	n.d.
有明２	1±5	30±20	n.d.
天神	10±7	30±10	n.d.
うわなり	3±2	20±20	n.d.
銀泉	1.5±0.2	0.6±0.3	0.005±0.004
炭酸泉	0.99±0.04	0.33±0.05	n.d.
神竜Ｒａ	0.78±0.06	0.19±0.09	0.001±0.001
塩壷	5±2	4±4	n.d.
山塩	3±1	5±4	0.1±0.1
山景	8±6	n.d.	n.d.
慶雲	0.61±0.05	0.14±0.09	n.d.

表１ｂ

Sample	Rb（μg／ml）	Cs（μg／ml）	Ba（μg／ml）	Sc（μg／ml）	Zn（μg／ml）
有明１	95±1	4.79±0.01	25.8±0.8	0	0.016±0.006
有明２	115±2	5.58±0.01	33±5	1.20±0.05	0.03±0.02
天神	126±2	7.05±0.01	43.7±0.6	0.09±0.03	0.08±0.03
銀泉	3.4±0.3	0.147±0.001	7±3	0.022±0.007	(1.7±0.6)E-3
炭酸泉	0.02±0.05	(2.12±0.02)E-3	0.2±0.4	0.046±0.002	0.143±0.009
神竜Ｒａ	0.14±0.08	(1.16±0.01)E-2	2±1	(2.2±0.7)E-2	(5.8±0.1)E-3
塩壷	0..58±0.03	0	7.88±0.08	0.013±0.002	0.036±0.002
山塩	1.09±0.04	(3.82±0.03)E-2	23.7±0.2	0	0.089±0.004

これらの結果に他の分析法による定量結果を加えて総合的に考察を加えた。

まず、主要イオン組成の海水からのずれを示すδＴ値は、有馬温泉では海岸温泉と岩石溶出実験結果との中間的な値であり、海水の寄与について断言できない。鹿塩鉱泉ではδＴ値がきわめて低く、化石海水の寄与の可能性が示唆された。

ヨウ素、塩素に対する比は、有馬、鹿塩ともに低く、その比はむしろ岩石的であった。リチウム及びカリウムのナトリウムに対する比の関係では、有馬温泉は熱水地域の値を示し、同じ系統とみられている石仏は油田海水地域の値を示した。このことは、有馬と石仏では塩水の起源が異なる可能性を示唆している。

全体として、有馬温泉では今回定量したすべての元素で海水の影響がみられず有馬型温泉のマグマ水起源説を支持する結果となった。ただし、長野県鹿塩鉱泉の主要元素組成は前述のように海水起源の可能性を示しており、両者の成因には差異があることを示唆している。

次に海洋底噴出物試料についてパラジウムの定量結果を表２に示す。沖縄トラフ試料のパラジウム含量は上部マントルに比べてわずかに劣化がみられ、Ｐｄ/Ｉｒ比は２１～２７となった。東マヌス海盆試料ではパラジウムは上部マントルに比べわずかながら濃縮の傾向がみられＰｄ／Ｉｒ比は１００を超え、ロイヒ海山では上部マントルに比べ玄武岩でパラジウムのわずかな劣化がみられるが、イリジウム、オスミウムも大きな劣化がみられずＰｄ／Ｉｒ比は２～８であった。ロイヒ海山からのベイサナイトではイリジウム、オスミウムの劣化とともにパラジウムも劣化し、比は２２.３であった。他の貴金属のﾃﾞｰﾀとともにさらに考察を加える予定である。

表２

sample	Pd (ng/g)
沖縄トラフ	
CB6-22	0.95±0.09
CB6-23A	0.93±0.08
CB6-23B	1.20±0.09
CB6-24A	1.8±0.1
	1.6±0.2
CB6-24C	1.3±0.1
CB6-25	
D488-D	0.81±0.07
D488-H	0.59±0.09
東マヌス海盆	
AQ31-2	14.7±0.9
AQ32-2	
AQ42-2	
AQ43-16	8.7±0.7
AQ51-02	10.5±0.9
AQ35A305	
AQ48B5	9.7±0.9
ロイヒ海盆	
DE34003	1.0±0.1
DE34059	1.97±0.09
DE35005	0.25±0.04
DE54011	2.2±0.1
DE54012	3.8±0.2

Studies on the Recovery of Radioactive Metal-ions by Using Functional Surfactants(II)

機能性界面活性剤による放射性金属イオンの分離に関する研究(II)

Y. Koide, H. Shosenji, K. Honda, R. Uemura, and K. Sakae
Faculty of Engineering, Kumamoto University

1. Recovery of radioactive materials has been investigated and functionalized resins have been applied to recover UO_2^{2+}, Co^{2+}, and Cs^+ from the cooling water in atomic industry. If a monomer-type surfactant that is functionally capable as a ligand and an emulsifier is obtained, the resins prepared by using the surfactant should have metal-imprinted structures at the surface since the surfactant form the metal complexes at water-organic solvent interface. Metal-imprinted resins of polystyrene (DVB-St), prepared by emulsion polymerization using a surfactant bearing styryl group and aminocarboxyl group (R_nNAc), showed selective adsorption for the imprinted metal ions. However, the capacity and the selectivity were fairly affected by the alkyl-chain length of R_nNAc. These abilities must be affected by the emulsification on the polymerization. In this study, the most effective $R_{18}NAc$ and dialkyl-chained styrene bearing aminocarboxyl group ($2R_{12}NAc$) are prepared and the adsorption abilities of their surface-template resins are examined.

2. R_nNAc and $2R_{12}NAc$ were prepared as follows.[2)]

$$CH_3(CH_2)_{n-2}COOH + Br_2 \longrightarrow CH_3(CH_2)_{n-3}CHBrCOOH$$

$$\xrightarrow{+NH_3} CH_3(CH_2)_{n-3}CHNH_2COOH$$

$$\xrightarrow{+ClCH_2C_6H_4CH=CH_2} CH_3(CH_2)_{n-3}CH(HN\text{-}CH_2C_6H_4CH=CH_2)COOH$$

R_8NAc n=8
$R_{12}NAc$ =12
$R_{18}NAc$ =18

$$CH_3(CH_2)_{10}COOH + Br_2 \longrightarrow CH_3(CH_2)_9CHBrCOOH$$

$$\xrightarrow{+C_{12}H_{25}NH_2} CH_3(CH_2)_9CH(C_{12}H_{25}NH)COOH$$

$$\xrightarrow{+ClCH_2C_6H_4CH=CH_2} CH_3(CH_2)_9CH(C_{12}H_{25}N\text{-}CH_2C_6H_4CH=CH_2)COOH$$

$2R_{12}NAc$

Their structures were confirmed by IR, H-NMR, and elementary analyses.

Two g of DVB-St (DVB/St=10mol/mol) containing 0.5 mol% monomer ($R_{18}NAc$ or $2R_{12}NAc$) was shaken with a $10cm^3$ of $0.5—1x10^{-4}$ mol Cu^{2+} solution (pH5.5), and the resulting emulsion in a sealed glass tube was frozen by dipping in a liquid N_2 for the purpose of holding the oriented amphiphilic-monomers at the interface. The frozen emulsion was irradiated by ^{60}Co-γ ray. The use of ^{60}Co irradiation facility had been made possible by the Inter-University Program for the Common Use JAERI Facilities. The resins were washed with a 0.1N HNO_3 in order to remove the imprinted metal ions, and then washed with hot water. Their adsorption capacities for Cu^{2+} and Zn^{2+} were examined at pH5.5 in a bathwise operation.

3. The resins, prepared by emulsion polymerization using an initiator $K_2S_2O_8$, were hard and ca. 1μm in size. Adsorption of the resins was affected by the chain-length of R_nNAc, and $R_{18}NAc$ bearing a longer chain showed the most effective adsorption because of the excellent lowering ability of the interface tension.

Facilities and Instruments
^{60}Co- γ ray irradiation facility (Tokai)

Research field
Synthetic Organic Chemistry

Therefore, the surface-template effects were further examined by using $R_{18}NAc$ and hydrophobic $2R_{12}NAc$.

$R_{18}NAc$ and $2R_{12}NAc$ emulsified the toluene-water mixture and showed the lowering abilities of interface tension. The interface tension at pH 5.5 was 3mN•m^{-1} (cmc 2x10^{-4} mol•dm^{-3}) for $R_{18}NAc$, 4 mN•m^{-1} for $R_{18}NAc$-Cu^{2+} ($R_{18}NAc/Cu^{2+}$ =2), and 4 mN•m^{-1} for $2R_{12}NAc$ (cmc 3x10^{-4} mol•dm^{-3}). Cmc of the $2R_{12}NAc$ solution would be high because of the higher solubility to toluene.

The cation exchange capacity of resins prepared by using $2R_{12}NAc$ is shown in Table 1.

Table 1. Cation exchange capacity of

[Sur]/[DVB+St+Sur]	Imprinted	Exchange capacity
mol%		mmol g^{-1}
0.5	Cu^{2+}	0.60
0.5	Unimprinted	0.54
0.75	Unimprinted	0.60

Resins prepared by using $2R_{12}NAc$, Resin: 50mg, Cation: Na^+.

The exchange capacity of the metal-imprinted resins, measured by the adsorption of Na^+, was a little higher than that of unimprinted resins and the values increased a little with the amount of $2R_{12}NAc$. The adsorption of metal ions on the metal-imprinted resins was 1.2—4.5 times of that on the unimprinted resins.

Selectivity is important in separation. The adsorption from a mixture of Cu^{2+} and Zn^{2+} is shown in Table 2.

Table 2. Adsorption of Cu^{2+} and Zn^{2+}on Resins Prepared by emulsion polymerization.

Resin	Adsorbate per 1g resin Cu	Zn	Cu/Zn
$R_{18}NAc$	mmol g^{-1}	mmol g^{-1}	
Cu^{2+}-imprinted	0.083	0.045	1.8
Zn^{2+}-imprinted	0.048	0.044	1.1
Unimprinted	0.051	0.045	1.1
$2R_{12}NAc$			
Cu^{2+}-imprinted	0.094	0.051	1.8
Zn^{2+}-imprinted*	0.127	0.097	1.3
Unimprinted*	0.136	0.097	1.4

[Sur]/[DVB+St+Sur]=0.5mol%, *=0.75mol%, Metal ions mixture: 1x10^{-4}mol dm^{-3}, 50cm^3, pH5.5, Resin: 20mg

The metal-imprinted resins showed high selectivity as compared with those of the others and the unimprinted resins; the ratio $Cu^{2+}/Zn^{2+}$was 1.8 for the Cu^{2+}-imprinted resins prepared by using $R_{18}NAc$, and 1.1 for the Zn^{2+}-imprinted resins, and 1.1 for the unimprinted resins. Similar selectivity was observed by using $2R_{12}NAc$, and the resins prepared at 0.75 mol% $2R_{12}NAc$ had the larger adsorption capacity than those at 50mol%.

The resins prepared by irradiation of γ ray were hard and ca. 0.8μm in size. The adsorption capacities became larger than those prepared by using $K_2S_2O_8$, since the resins were finer in size. However, the resins showed similar selectivity (Table 3).

Table 3. Adsorption of Cu^{2+} and Zn^{2+}on Resins Prepared by Irradiation of γ ray.

Resin	Adsorbate per 1g resin Cu	Zn	Cu/Zn
$R_{18}NAc$	mmol g^{-1}	mmol g^{-1}	
Cu^{2+}-imprinted	0.124	0.058	2.1
Zn^{2+}-imprinted	0.116	0.064	1.8
Unimprinted	0.116	0.068	1.7
$2R_{12}NAc$			
Cu^{2+}-imprinted	0.100	0.059	1.7
Zn^{2+}-imprinted	0.063	0.056	1.1
Unimprinted	0.075	0.059	1.3

[Sur]/[DVB+St+Sur]=0.5mol%, Metal ions mixture: 1x10^{-4}mol dm^{-3}, 50cm^3, pH5.5, Resin: 20mg

These metal-imprinted resins could be used for the adsorption and desorption repeatedly.

Forthcoming Research

The monomers should be mixed just before irradiation of γ ray, since they have high reactivity and polymerize in a 2—3 h. The mixing will be done at the Tokai and the emulsion will be irradiated immediately.

Publications

1) Y. Koide, et al, 33th Yukagaku-touronkai Abstracts, 2B09 (1994) p.153

2) Y. Koide, et al, "The Flotation of Cs^+ by Resorcinol-Type Calix[4]arenes with Alkyl Chains," Bull. Chem. Soc. Jpn., 66, 2137 (1993).

Development of neutron activation analysis for ultla-trace elements in high purity materials

高純度材料中の極微量元素の分析法の開発

Shoji Hirai[1], Shogo Suzuki[1], Yukiko Okada[1], Chusirou Yonezawa[2]

[1]Atomic Energy Research Laboratory Musashi Institute of Technology

[2]Tokai Research Establishment, JAERI

1. Intorodaction

It is known that an internal irradiation of α-ray from traces of uranium and thorium in semiconductor materials destroy the function of a large scale integrated circuit (LSI) or a very large scale integrated circuit (VLSI). Highly sensitive analysis having the detection limit around ppt for uranium and thorium is necessary to develop a preparative method for semiconductor grade aluminum. Neutron activation analysis is promising for such highly sensitive analysis.

The activation products ^{233}Pa from thorium and ^{239}Np from uranium can be measured easily by widely used gamma-ray spectrometic technique. Therefore, the instrumental neutron activation analysis (INAA) is useful for the determination of sub-microgram (sub-ppm) quantities of uranium and thorium. The use of high flux reactor and long irradiation are desirable to enhance the sensitivity. But, on the other hand, a number of interfering gamma-emitters are simultaneusly produced from impurities in aluminum. It was necessary to remove these interfering gamma-emitters to achieve the high sensitive analysis.

We have proposed a analytical method with radiochemical separation (RNAA) based on anion exchange and LaF_3 coprecipitation.

2. Experimental

irradiation HR-1 of JRR-3 in Tokai Research Establishment of Japan Atomic Energy Research Institute was used for activation. The thermal neutron flux of HR-1 is 9×10^{13} n・cm^{-2}・sec^{-1}. A 1～3g of hight purity aluminum samples were encapsulated in a silica tube separately and irradiated for 25～50 hours. These were irradiated with 5$\mu\ell$ of uranium and thorium standerds.

Chemical Separation Irradiated hight purity aluminum was dissolved directry in a 9M HCl solution containing traces of nickel as catalyst. The oxidation state of ^{239}Np was adjusted to IV by active hydrogen released during the dissolution of aluminum. After the dissolution, the solution obtained from aluminum was treated by a separation method described below. ^{233}Pa and ^{239}Np were adsorbed onto an anion exchange column (8mmϕ x300mmℓ containing a 20cm^3 of Dowex 1x8 100~200mesh Cl^--form). The column was washed by a 100mℓ of 9M HCl solution to remove

---

Facilities and instruments
JRR-3

Research field
Neutron activation analysis

the interfering activation products. ^{233}Pa and ^{239}Np were eluted by a 30mℓ of 9MHCl-5MHF solution. Finally ^{233}Pa and ^{239}Np were coprecipitated with lanthanum trifluoride by the addition of a 20mg La^{3+}.

Gamma-ray Spectrometry A coaxial hyper pure germanium detector was used to get gamma-ray spectrum. The effective volume of the detector exceeds 80㎤. A 4096ch pulse height analysis system combined with a personal computer was used to accumulate the spectrum. A computer program named GAMA98 was used to analyse the accumulated spectrum.

The contents of uranium and thorium were calculated from the intensities of 106keV and 312keV gamma-ray peaks of ^{239}Np and ^{233}Pa, respectively. The detection limit defined by 3σ criteria was calculated from the base line around the two gamma-ray peaks in an accumulated spectrum.

3. Results and Discussion

The analytical results for uranium and thorium in aluminum smples irradiated in JRR-3 is shown in Table 1. The observed values of detection limit is shown in Table 1. The detection limit of neutron activation analysis depends on the sample amount irradiated, neutron flux, irradiation time, time for the spectrum accumulation, and the detection efficiency of the detector. The back ground counts around a gamma-peak also affects the detection limit and, then, depends on the effect of chemical separation. In the present irradiation condition, typical detection limit of uranium was ppt(pg/g) and that of thotium was ppt~sub-ppt.

It is possible to analyse ppt contents of uranium and thrium by using the method developed in this work.

Table 1. Results of RNAA for aluminum irradiation in JRR-3

samples	Concentration(ng/g:ppb)		Detection limit(pg/g:ppt)	
	U	Th	U	Th
A	23	32	1300	1300
B	38	50	560	550
C	0.48	0.39	2.1	1.9
D	0.16	0.070	5.2	1.8
E	0.22	0.14	5.8	3.3
F	0.21	0.14	3.3	0.98
G	0.26	0.40	5.8	2.1
H	0.050	0.034	0.92	0.59
I	0.25	0.0023	46	1.1
J	0.25	0.0028	55	0.91
K	0.40	0.0051	3.0	1.3
L	0.43	0.0012	3.3	0.85

ホットアトム・原子核プローブの化学

総括責任者　工藤博司（東北大学・理学研究科　教授）

本グループの研究テーマは下記のように無機化学及び分析化学に関する研究４件であり、全て継続して実施された。

（１）テクネチウム等を含む錯体合成と関連化合物を用いた放射化学研究
（２）ＥＣ壊変を用いたＸ線状態分析（II）
（３）フィッション・トラック年代測定と放射化分析に関する照射場間比較
（４）メスバウアー分光法による無機化合物の研究

（１）はテクネチウム錯体の合成と反応に関する研究とシクロデキストリン包接化合物の反跳合成に関する研究であり、新規なテクネチウム錯体の合成と構造決定に成功するなどの成果をあげた。反跳合成に関する研究でも新たな知見が得られたが、学術的インパクトを考慮すると、研究終結の時期にさしかかっているように思える。

（２）はＥＣ壊変にともなって発生するＸ線を精密測定することにより原子核壊変後の核種の化学状態を解明する研究であり、対象核種を従来の^{51}Ｃｒから^{55}Ｆｅ及び^{71}Ｇｅへと広げ、新たな知見が得られつつある。ただし、明確な状態分析につなげるためには実験精度の向上が望まれる。

（３）は中性子放射化分析にとって重要な因子である照射場データの取得と相互比較を目的としているが、現段階では推定に基づく解析にとどまっている。実験法の改善等により定量的データ解析を進めるべきであろう。

（４）は原子炉照射により^{127m}Ｔｅ及び^{197}Ｐｔ線源を調製し、^{127}Ｉあるいは^{197}Ａｕメスバウアースペクトルを測定することにより有機ヨウ素（III）化合物や環状複核金（II）錯体などの電子状態の解明をめざす研究であり、超原子価ヨウ素化合物の電子状態を明らかにするなどの成果をあげた。また、^{166}Ｈｏ線源による^{166}Ｅｒメスバウアースペクトルの測定を行うなど研究は順調に進展している。

テクネチウム等を含む錯体合成と関連化合物を用いた放射化学研究

A Radiochemical Study for the Synthesis of Technetium Complexes and Related Compounds

研究代表者　関根　勉（東北大学理学部）
研究協力者　高山　努（　〃　）
山口　巌（　〃　）
可児祐子（　〃　）

1. はじめに

テクネチウムは現在、核医学においては欠くことのできない存在となっており、それをふまえた新しい錯体の合成が進んでいる。テクネチウムは種々の酸化数を取りうるためにその化学的な性質に興味がもたれるが、最近は特に高酸化数のテクネチウム錯体が注目されている。前年度においては、ポリアミノポリカルボン酸であるEDTAを配位子とするTc-(VI)のニトリド錯体を合成しその性質を調べたが、生成した錯体が二量体となっている可能性が残されたため、新たにEDDA (ethylenediamine-N,N'-diacetic acid)を配位子として用い、EDTA錯体との比較を行った。

2. 実験

過テクネチウム酸(TcO_4^-)とNaN_3を濃塩酸中で還流後、溶媒を留去して$NaTcCl_4$を得る。このアセトン溶液にEDDA配位子を含む水溶液を添加すると、溶液の色は濃紫色に変化し沈殿を生じた。沈殿を口別し、アセトンで洗浄後減圧乾燥した。得られた錯体について、元素分析、紫外可視吸収、赤外吸収、電気泳動等によりその性質を調べた。

3. 結果・考察

得られた化合物の元素分析の結果は、C 21.22 %、H 4.04 %、N 12.6 %、Tc 29.48 % で、この結果に最もよく合致する錯体の組成は($C_{12}H_{30}N_6O_{10}Tc_2$)であり、$[Tc_2(\mu\text{-}O)(N)_2(edda)_2]\cdot 5H_2O$という分子式で表される。赤外吸収スペクトルからはテクネチウムと窒素の三重結合の存在を示す1057 cm^{-1}の吸収も確認された。図1にはこの錯体の水溶液における電気泳動の結果を示す。図1 (a) では溶液のpHを4とした場合で、原点付近から陽極にむかって幅広い分布をしているのが特徴である。EDTA錯体の場合には陰イオン種のみが見られたが、EDDA錯体では中性化学種と陰イオン種の2種類が存在することがわかる。pHを10とすると中性化学種の量が減り、陰イオン化学種の量が相対的に増えている。Tc

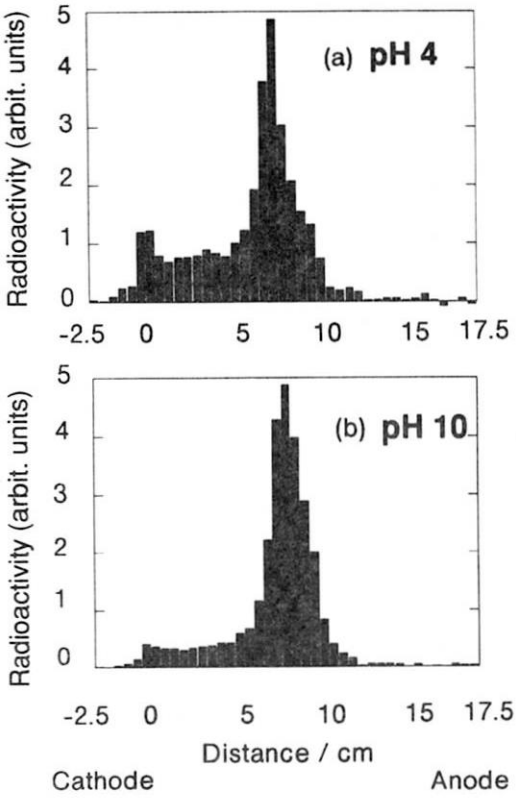


図1. ^{99}Tc(VI)-EDDA 錯体の電気泳動挙動。
(a) pH 4、(b) pH 10。

(VI)Nコアに EDDA 配位子が1つ付いている単量体を想定した場合には、陰イオン種の形成は困難であり、少なくともこの錯体が二量体となっていることが示唆される。また水溶液の紫外可視吸収スペクトルの特徴より、酸素架橋された二量体構造が推定された。ニトリド配位子のトランス位にあるカルボキシル基ははずれやすく、pHの高い領域では陰イオン構造を形成することが可能であり、中性である二量体とそれから生成する陰イオン種の平衡により図1の電気泳動の結果を説明することができる。

4. 成果の公表

1) 高山努　他、1994年放射化学討論会。

研究施設と装置名
JRR-2、4気送管またはSパイプ照射

研究分野
トレーサー製造．利用

X-ray State Analysys by Means of Electron Capture Decay
ＥＣ壊変を用いたＸ線状態分析（Ⅱ）

Yoichi Tamaki
Miyagi University of Education
研究代表者　玉木　洋一　（宮城教育大学）

１．はじめに

ＥＣ壊変に伴って発生するＸ線を精密測定することにより原子核壊変後の核種の化学状態について検討することを研究目的としている。

これまで^{51}Ｃｒ標識化合物について位置敏感型検出器（ＰＳＰＣ）を用いた波長分散法により、ＫＸ線の測定を行ってきた。その結果、Ｋα線でケミカルシフトが見いだされ、娘核が壊変前の化学状態を保っていることが明らかにされた。また、ＥＣ壊変では蛍光Ｘ線よりピークエネルギーが小さく、内核電離方法の違いも見出されている。[1)]

今年度は^{51}Ｃｒに加えて、対象核種を広げ、^{55}Ｆｅ、^{71}Ｇｅ標識化合物のＫα線測定を行った。このうち^{55}Ｆｅ金属の結果を中心に報告する。

２．実　験

^{51}Ｃｒについては金属、K_2CrO_4、^{55}Ｆｅについては金属、Fe_2O_3、^{71}ＧｅについてはＧｅO_2を JRR-3M で５０時間照射し、それぞれの標識化合物を得た．Ｋα Ｘ線スペクトルの測定はこれまでと同様ＰＳＰＣを用いて行った。[1)] ^{71}Ｇｅでは１次回折線の他に２次回折線（分光結晶ＬｉＦ（２００），$2\theta = 83.52°$）での測定を行った。またそれぞれの標識化合物に対応して比較するため、Ｖ，Ｍｎ，Ｇａ化合物の蛍光Ｘ線スペクトルの測定も同じ条件で行った．得られたＫＸ線スペクトルはプロファイル関数にpseudo-Voigt関数を用いて非線形最小自乗法により、$K\alpha_1$，$K\alpha_2$にピーク分離した。また、ピークエネルギーについて温度補正を行った。

３．結　果

３．１ ^{51}ＣｒＫα線

K_2CrO_4標識化合物は強度が十分でなく１ヶ月以上の連続測定を要し、誤差の見積りはまだ行うことはできなかったが、$K\alpha_1$，$K\alpha_2$ 線とも

Table Energy Shift and FWHM of MnKα Peaks

Compound	Oxidation Number	Peak shift (eV) $K\alpha_1$	Peak shift (eV) $K\alpha_2$	FWHM (eV) $K\alpha_1$	FWHM (eV) $K\alpha_2$
^{55}Fe metal	—	-0.22 ±0.02	-0.39 ±0.12	8.63 ±0.24	7.84 ±0.38
Mn metal	—	— ±0.09	— ±0.10	8.56 ±0.06	8.66 ±0.20
MnF_2	II	0.26 ±0.10	-0.19 ±0.11	8.90 ±0.11	8.98 ±0.12
Mn_2O_3	III	0.17 ±0.10	-0.12 ±0.12	8.80 ±0.10	8.70 ±0.13
MnO_2	IV	-0.01 ±0.08	-0.22 ±0.22	8.80 ±0.12	8.65 ±0.14
$KMnO_4$	VII	-0.53 ±0.06	-0.50 ±0.06	8.39 ±0.10	8.56 ±0.13

研究施設
JRR-3M 水力照射設備

研究分野
分析化学・放射化学

ピークエネルギーはV金属の蛍光X線ピークより約0.8 eV 低エネルギー側にシフトした。この酸化数の増加に伴うエネルギーシフトは$K_2Cr_2O_7$とほぼ同じであり、これまでの結果をさらに確証することができた。

3.2 ^{55}FeKα線

^{55}Fe標識鉄金属の結果を表に示す。ピーク幅は半値幅（FWHM）で表し、誤差は標準偏差として示した。また、対応するMn化合物の蛍光X線の結果も表に示した。

^{55}FeのKX線については Schnopper により測定され、蛍光X線との違いはないと報告されている。[2] しかし、今回の実験では表に見られるように明らかに違いがあり、蛍光X線より$K\alpha_1$, $K\alpha_2$とも低エネルギー側にシフトしていることが初めて明確になった。また、シフトの大きさは^{51}Crの結果[1]とほぼ同じであり、EC壊変とX線励起との内殻電離の違いは核種が異なっても同程度であると考えられる。

半値幅についてはX線励起よりEC壊変の方が小さい傾向がみられた。これはエネルギーシフトと同様にEC壊変の方が shake up サテライトの成分が少ないため、線幅内の高エネルギーサテライトの影響が少なく線幅が小さくなったと考えられるが、明確な結論を出すためには更に精度のよい実験が必要である。また、測定された標識化合物はまだ金属のみであり、現在クーリング中のFe_2O_3など、他の標識化合物での実験を進める予定である。

3.3 ^{71}GeKα線

EC壊変核種である^{71}Geは妨害γ線が無く、半減期からも十分な強度でX線の測定ができる。しかし、X線のエネルギーが大きいため、高分解能測定には向いていない。このため、より高分解能のスペクトルを得るため $^{71}GeO_2$ の測定では2次回折線を用いた。得られたX線スペクトルはピークで約2,000 count と十分な強度であり、現在解析を進めている。この核種についても更に測定を進める予定である。

4. 成果の公表

1）学会発表：玉木洋一，”^{51}Crおよび^{55}Fe標識化合物のKαX線スペクトル”第30回X線分析討論会 講演要旨集 p83－84（1994）.

2）Energy Shift of Vanadium Kα X-rays Accompanying EC Decay in ^{51}Cr-Labeled Compounds, Y. Tamaki, J. Radiochem. Nucl. Chem., Articls, 196, (1995). in print

引用文献

1）玉木，原研施設利用共同研究成果報告書 41（平成5年度）.

2）H. W. Schnopper, Phys. Rev., 154, 118 (1967).

フィッション・トラック年代測定と放射化分析に関する照射場間比較
ーーとくにＪＲＲ－３Ｍ　ＰＮ２気送管の特性値について

研究代表者　鈴木達郎　（鹿児島大学教育学部）
研究協力者　戸村健児　（立教大学原子力研究所）

１．はじめに

フィッション・トラック年代測定や放射化分析では，核反応率を計算するための基礎になる原子炉中性子のエネルギースペクトルを一応確定する必要がある。今回そのような目的で原研３号炉の PN2気送管について検討したので，従来報告した他の照射場で再検討したデータとともに報告する。

２．実験結果および討論

実験方法は従来報告の通りであるが，中性子温度推定にあたっては，Lu-175 が完全な 1/v 検出体でないことを考慮し，ENDF/B-VI 核データファイルを用いて見かけ上のLu-177 のg-値を計算して用いた。それらの結果は Table 1.に示した。また中性子スペクトルを熱領域をマックスウェル，中速領域を１／E，高速領域をフィッション・スペクトル（Watt）と仮定して合成したスペクトルをFig. 1. に図示した。これらから他の照射場のデータは，かなり改善されたと見られるが，JRR-3MのPN2では，中速領域から高速領域に不連続になって検討の余地があることがわかる。おそらくこれは気送管照射の際の衝撃によりAuのカドミウムの遮蔽がやや不完全になったものとみられさらに再実験を試みる予定である。しかしこの程度のカドミウム比では熱中性子束値への影響は少ない。

３．まとめ

一般照射利用として照射場の特性値を推定しようとすることは照射上あるいは測定上困難なことも少なくないが，照射利用上必要な照射場の平均像を一応確立するためにはなお検討を重ねる必要がある。

Table 1.　原研東海炉JRR-2・JRR-4，JRR-3Mの照射設備の特性

Facility	Position in Reactor	Conventional Flux [Au] ($n/cm^2 \cdot sec$)	C.R. [Au]	T(n)(℃) [Lu]	Integral Fast Flux [In](>1 MeV $n/cm^2 \cdot s$)
JRR-2					
2 inch Pn	D_2O Tank	5.29×10^{13}	4.27	28.6	1.62×10^{12}
JRR-4					
1 inch Pn	Graphite Refl.	4.08×10^{13}	3.05	29.1	7.33×10^{12}
JRR-3M					
PN-2	D_2O Tank	3.24×10^{13}	15.3	29.5	1.37×10^{11}
PN-3	D_2O Tank	1.52×10^{13}	214.9	25.8	7.83×10^{9}

T(n): neutron temperature, Pn: pneumatic tube, Refl: reflector.

研究施設と装置名
JRR-3M PN2, PN3

研究分野
放射化分析・地質年代学

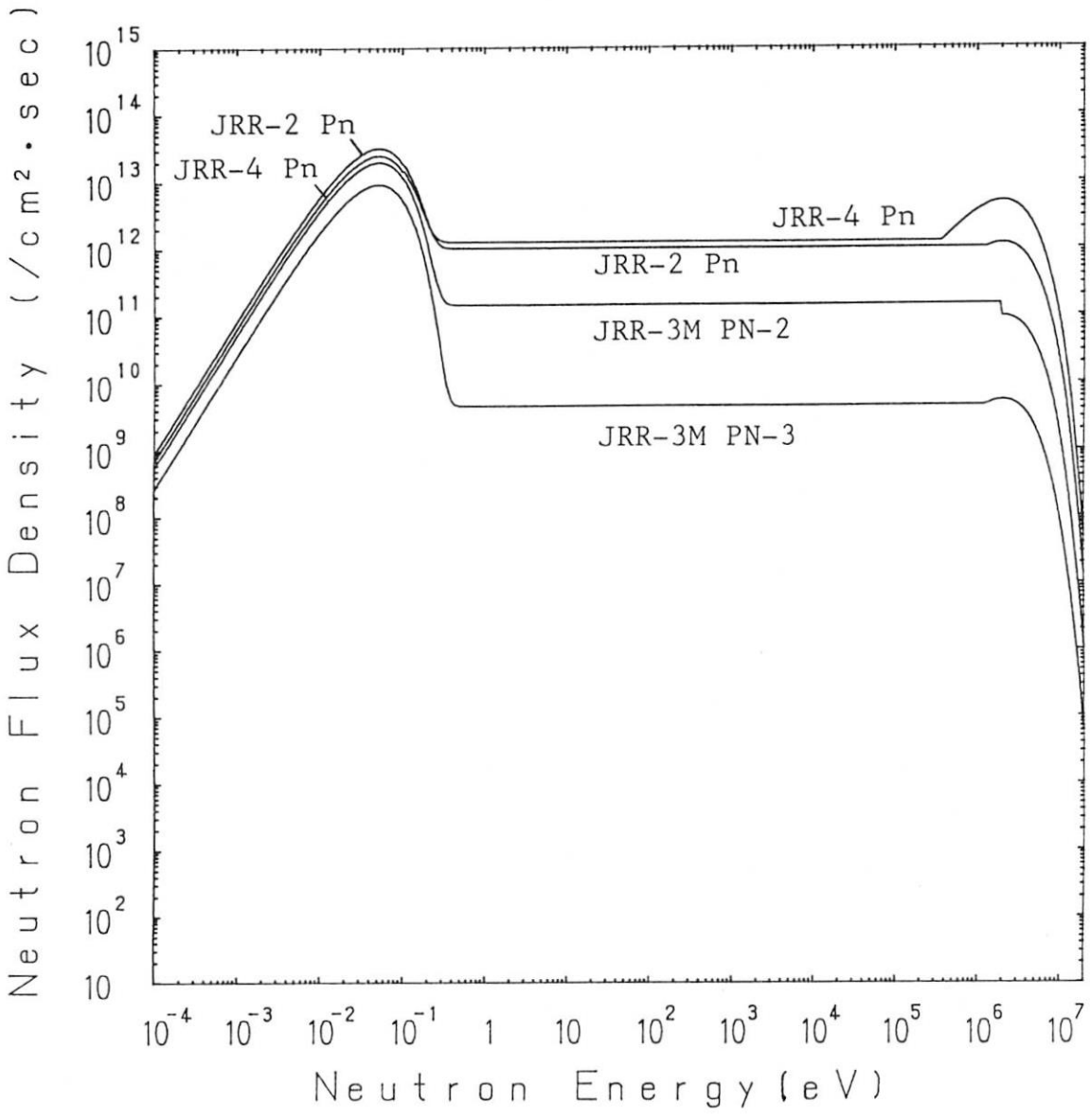


Fig. 1. 原研東海炉JRR-2・JRR-4, JRR-3Mの照射設備において推定される中性子エネルギースペクトル（レサジ表示による）

Mössabuer Spectroscopic Studies on Inorganic Compounds

メスバウアー分光法による無機化合物の研究

Masuo Takeda,[1] Masashi Takahashi,[1] Takafumi Kitazawa,[1] Naohiko Kasuya,[1] Hiroshi Nanba,[1]
Tomohiro Yoshinaga,[1] Hiroyuki Sawahata[2] and Yasuo Ito[2]

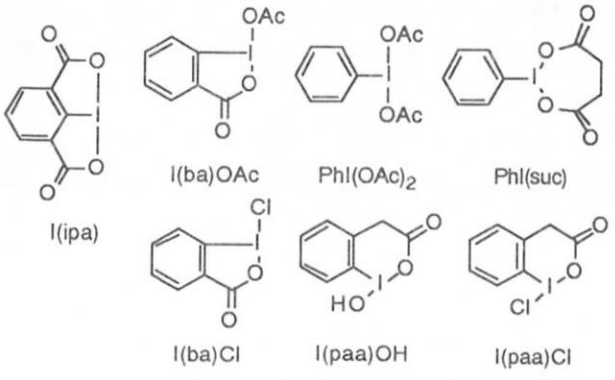
[1] Deparatment of Chemistry, Faculty of Science, Toho University

[2] Research Center for Nuclear Science and Technology, The University of Tokyo

We have been applying the Mössbauer spectroscopy of the less-common Mössbauer nuclei such as iodine-127 and gold-197 to chemical subjects, whose Mössbauer source with short life can be produced by neutron irradiation. Recently we have studied the electronic state of hypervalent iodine compounds having more than 8 valence electrons to violate the octet rule by means of ^{127}I Mössbauer spectroscopy using this joint research program.[1)] We have applied the ^{127}I Mössbauer spectroscopy to some 10–I–3[2)] type compounds having uni- and bidentate carboxylato lingands to examine the chelate effect on the electronic state of the iodine atom. We have also carried out some prelimenary experiments to measure ^{166}Er Mössbauer spectra.

1. ^{127}I Mössbauer spectroscopy

We have elucidated the electronic feature of the hypervalent compounds of 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (H_2hfpp) and benzoic acid (H_2ba), *i.e.*, I(hfpp)Cl and I(ba)Cl. The driving force of the stabization of the hypervalent bonding are attributed to the electron-withdrawing nature of the lingads and chelating effect. In order to investigate the chelate effect we have measured the Mössbauer spectra of I(ipa)·H_2O (H_3ipa: isophthalic acid), I(ba)OAc and PhI(OAc)$_2$ and related compounds.



1.1 Experimental

The ^{127}I Mössbauer spectra were measured at 20 K on a 30 mgI cm^{-2} sample using a Mg^{127m}TeO$_6$ (1.5 GBq) source, which was produced by a high-flux and long neutron irradiation at the reactor core (BR-1 hole) of JRR-3. The Mössbauer spectra were measured using the low-temperature Mössbauer spectrometer system of the Inter-University Labolatory of JAERI, which can cool the source and absorber at the same temperature. The preparation of the Mössbauer source and measurement were reported in detail elsewhere.[1,3]

1.2 Results and Discussion

The Mössabuer spectra are shown for I(ipa)·H_2O, I(ba)OAc and PhI(OAc)$_2$ in Fig. 1 and the Mössbauer parameters are summarized in Table 1. The rather large values for the quadrupole coupling constant (e^2qQ) and asymmetry parameter (η) indicates that the valence electrons of iodine atom are attracted towards the apical oxygen atoms and consequently electron distribution around the iodine atom is largely imbalanced.

Each iodine atom of the compound has two or three secondary bonding in addition to three primary bonds; I(ipa)·H_2O[4] has two secondary bonding to weakly coordinating water (2.732 (3) Å) and carboxyl group of neighboring molecule (3.156 Å). I(ba)-OAc[4] has two inter- and one intramolecular secondary bonding to carboxyl groups with distances of 3.133 and 3.408 Å and 2.865 Å, respectively. PhI(OAc)$_2$ has two intermolecular secondary bonding to COO$^-$ groups.

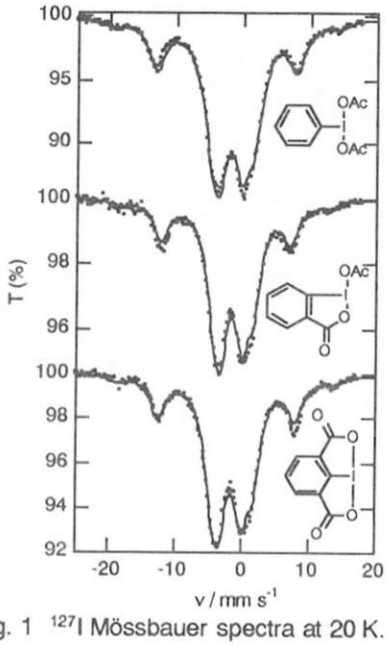


Fig. 1 ^{127}I Mössbauer spectra at 20 K.

Facilities and Instruments

JRR-3 (BR-1 hole, PN-2 pipe), JRR-4 (T-pipe), Monitoring cave, Low Temperature Mössbauer Spectrometer

Research Field

Mössbauer spectroscopy, chemistry, p-block elements, f-block elements,

Table 1 ^{127}I Mössbauer parameters for Iodine(III) Compounds at 20 K.

compound	δ * / mm s^{-1}	e^2qQ / GHz	η
I(ipa)·H_2O	-0.93	2.62	0.88
I(ba)OAc	-0.88	2.52	0.79
PhI$(OAc)_2$	-0.94	2.50	0.84
PhI(suc)	-0.93	2.56	0.80
I(ba)OH	-0.86	2.48	0.72
I(ba)Cl	-0.98	2.54	0.79
I(paa)OH	-0.91	2.42	0.77
I(paa)Cl	-0.92	2.48	0.77

* relative to KI at 20 K

Previous Mössbauer spectroscopic studies have , however, shown that the electronic state of iodine atom is scarecely affected by the secondary bonding.[1] Hence Mössbauer parameters would be interpreted by the nature of three primary bondings.

The values of e^2qQ increase in the order of PhI$(OAc)_2$ < I(ba)OAc < I(ipa)·H_2O, the order of the number of chelate ring. Since the geometry of primary bonding is quite similar each other, the variation would be ascribed to chelate effect; the valence electrons of iodine atom is more effectively attracted to the ligand by the chelation. The value of e^2qQ for PhI(suc) is also larger than that for PhI$(OAc)_2$. This may also attribute to chelate effect though the member of chelate ring is seven. The values of e^2qQ for I(paa)Cl and I(paa)OH each having a six-member chelate ring is smaller then that for coresponding five-member compounds, *i.e.*, I(ba)Cl and I(ba)OH though the difference is small, suggesting the chelate effect is stronger for five-membered ring. This is in parallel relation to the chelate effect of transition metal complex.

2. ^{166}Er Mössbauer spectroscopy

Mössbauer spectroscopic study of rare earth metal compounds have been carried out mostly using ^{151}Eu. Europium, beloging to light rare earth, however, behaves sometimes defferently from other rare earth elements. In order to study rare earth compounds extensively, Mössbauer study of other rare earth elements is indispensable. Among the rare earth nuclides, ^{166}Er is worthy for such a purpose.

2.1 Experimental

A ^{166}Ho/Ho source (3.3 GBq) and ^{166}Ho/$Y_{0.4}Ho_{0.6}$ source (3.3 GBq) were prepared by a neutron irradiation of metallic Ho (30.9 mg) and $Y_{0.4}Ho_{0.6}$ alloy (58.4 mg) at PN-2 pipe of JRR-3 for 20 min. A ^{166}Ho/$Y_{0.4}Ho_{0.6}$ source (3.1 GBq) was also produced by an irradiation at the T-pipe of JRR-4 for 25 min. The sources were sealed in a resin (Araldite®) or between Al foil (50 μm in thickness). The

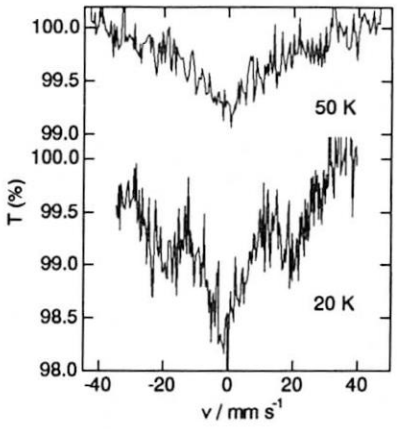


Fig. 2 ^{166}Er Mössbauer spectra for ErF_3.

^{166}Er Mössbauer spectra were measured using the Mössbauer spectrometer system used for ^{127}I Mössbauer measurements.

2.2 Results and Discussion

The ^{166}Er Mössbauer spectra of Er_2O_3 were measured using the metallic and alloy source to assess the source. The metallic source gave a magnetically splitted spectrum at 45 K and the alloy source gave single line absorption at 75 K, indicating the ^{166}Ho/$Y_{0.4}Ho_{0.6}$ source is superior to the ^{166}Ho/Ho source as a Mössbauer source.

The spectrum of ErF_3 against the alloy source was broader than that of Er_2O_3 at 75 K and was magnetically splitted at 20 K as shown in Fig. 2. The center of the absorption peak of ErF_3 was shifted to negative velocity by 0.2 — 0.8 mm s^{-1} compared to that of Er_2O_3.

We have demonstrated we could obtain the ^{166}Er Mössbauer spectra using the present spectrometer system. The measurements of the spectra in grater Doppler velocity region using a narrow line source such as ^{166}Ho/$Y_{0.4}Ho_{0.6}H_2$ are planned and preparation of the hydride is in progress.

References

1. M. Takahashi, *et. al.*, *J. Coord. Chem.*, in press.
2. The *N–X–L* designation has been proposed: *X*, central atom; *N*, number of formal valence–shell electrons about an *X*; *L*, the number of ligands
3. (a) H. Ikezawa, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66** (1993) 1959; (b) M. Takahashi, *et al.*, *Hyperfine Interactions*, **84** (1994) 575.
4. Crystal structures of I(ipa)·H_2O and I(ba)OAc were determined in the course of the study.

Publication

1. M. Takahashi, H. Nanba, T. Kitazawa, M. Takeda and Y. Ito, "^{127}I Mössbauer spectra and X–ray crystal structures for hypervalent iodine(III) complex of hexafluorocumyl alcohol and related 10–I–3 compounds", *J. Coord. Chem.*, in press.

放射線化学

総括責任者 **石榑顯吉（東京大学・工学部システム量子工学科　教授）**

このカテゴリーには１２の課題が採択されており、そのうち７課題は放射線分解に関連し、５課題は放射線合成及び重合に関連している。

放射線分解に関連する課題のうち一つはスピントラップ剤と放射線により生成するラジカルの反応性を追いかけるものであるが、他は材料に対する放射線照射効果を利用して材料の機能化をはかったり、材料の耐放射線性を調べたりするものである。これらのうち、幾つかの課題は以前よりかなり長期にわたって研究されているものがある。今回採択された時点で余り長期に及んでいないものも、それ以前の類似テーマを多少修正して新規テーマとしているものがあり、それらの中には研究手法等にマンネリ化が見られるものが少なからずある。原研施設利用共同研究のカバーする範囲が広がり、多様化するなかで、採択テーマの絞り込みと旅費等の重点配分による研究の効率的活性化を今後進めていく必要があり、その際研究成果の評価が極めて重要なポイントとなる。したがって成果報告書の記載については、これまで以上に注意いただくことが必要であり、その評価にもとづいて研究の推進にメリハリを付けていくことをご理解いただきたい。また比較的類似した研究テーマに関っているグループ間の情報交換と調整の場を極力作るよう努力したいと考えている。

Spin Trapping in γ-Irradiated System
γ線照射系のスピントラッピング

Hitoshi Taniguchi, Faculty of Liberal Arts, Yamaguchi University

1. Introduction

Spin trapping techniques allow one to visualize transient free radical populations by reacting short-lived radicals with a spin trap to produce persistent spin adduct radicals. Quantitative spin trapping requires that the rate constant for parent radical addition to the spin trap be sufficiently large that spin trapping can compete favorably against second-order parent radical termination via disproportionation or dimerization. The rate of the spin trapping reactions would be expected to be dependent upon steric and electronic (polar) interactions in the parent radical-spin trap encounter complex. Such effects have been demonstrated in nitroso spin trapping by 2-methyl-2-nitrosopropane (MNP) as reported last year. This year the study has been extended to nitrone spin trapping.

2. Experimental

Gamma irradiation of aqueous solutions of 75-200 mM alcohols and 1 mM 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO) was carried out up to the total dose of 1.0×10^6R at the dose rate of 7.8×10^6 R/hr and irradiation time of 7 min 42 sec. ESR spectra were recorded right after the γ-irradiation at Tokai. *In situ* radiolysis time-resolved ESR measurement was also performed at the Notre Dame Radiation Laboratory.

3. Results

Nitrone spin traps such as DMPO have a zwitterionic structure which should impart sensitivity to polar effects in the encounter complex of the parent radical and spin trap. The parent radicals produced by γ-irradiation of cyclohexanol, methyl-substituted pentanols and methyl-substituted propanols were trapped unsuccessfully with DMPO. It was successful with MNP. The bulk and complexity of these radicals could make them unreactive for DMPO spin trapping.

We have used time-resolved ESR to measure the rate constants of the reaction of DMPO with a number of small alkyl and sigma radicals to elucidate the importance of steric and polar effects in spin trapping by cyclic nitrones. Steric effects appear relatively unimportant, since the bulky 2-methyl-2-hydroxypropyl radical reacts quickly with DMPO, contrasting sharply with the nitroso spin trap MNP, where steric hindrance slows the addition sufficiently that second-order processes dominate the parent radical reactions. Preliminary results indicate that in the suite of substituted methyl radicals examined, electron-withdrawing substituents such as carboxyl retarded trapping (4.4×10^6 $M^{-1}sec^{-1}$), while electron-releasing substituents such as hydroxyl accelerated the reaction (2.2×10^7 $M^{-1} \cdot sec^{-1}$).

4. Conclusions

Steady-state ESR spectra right after the ^{60}Co-γ irradiation gave information on radical concentrations at longer times (minutes to months). So far, ESR spectra of spin adduct radicals with good S/N ratio were not obtained with the DMPO spin trapping system. Even if time-resolved ESR spectroscopy is more sensitive to the initial stage of spin trapping reaction, γ-irradiation system can be expected to give complementary information.

5. Presentation

1) H.Taniguchi & K.P.Madden, "*in situ* Radiolysis Electron Spin Resonance Studies of Spin Trapping", International Conference on Bioradicals Detected by ESR Spectroscopy, Yamagata, June, 1994.
2) *id.*, "Time-Resolved Electron Spin Resonance Studies of Spin Trapping: The Reaction of Alkyl Radicals with DMPO", 17th International EPR Symposium, Denver, July, 1994.
3) *id.*, "Time-Resolved Electron Spin Resonance Studies of Nitrone Spin Trapping", 26th Southeastern Magnetic Resonance Conference, Chapel Hill, October, 1994.

Facilities and Instruments (Tokai Estab.)
^{60}Co-γ Irradiation Source, ESR Spectrometer

Research Field
Radiation chemistry, Spin trapping

γ線照射法の炭素材料開発への応用[1]

Developments of new carbon materials by γ-ray irradiation method

Yusuke Nakayama, Rie Ohsumi, Eiji Kunimoto, Kenya Hori, Tutomu Sasanaga and Kazuhiro Fujita.
Ehime Univ., Fac. Engineer., 790-77 JAPAN

INTRODUCTION.

Last year, we [1-4] have shown that γ-irradiated polycarbonate resins of differing viscosity, almond shell, and bamboo show appreciable changes in the carbonization process resulting in a char with larger yields and surface area than the char obtained from the precursor.

This present paper shows the results of carbonization and carbonized products of γ-ray irradiated polyphenylene ether (PPE), nylon-MXD6 (RE) of differing viscosity and bamboo cellulose. Then effects on the carbonization process, sintering and carbonized materials were studied.

EXPERIMENTAL

Commercial tips(Mitsubishi Gas Chemical CO., INC.) of PPE of low (PPEL), and middle (PPEF) viscosity, RE of low (RE1), and middle (RE2) viscosity, and bamboo cellulose (BA) were used without further treatment.
The samples were irradiated by the 4.1 PBq Co-60 unit of the JAERI. There were seven dose stages from the minimum of 1.0×10^{3} C/kg to the maximum of 7.5×10^{4} C/kg.
A thermal analysis was carried out using a Shimadzu DTG-30 up to 800 ℃ with flowing nitrogen (99.9995%, 2.4 l/h). Surface areas were obtained with a Micromeritics Shimadzu Flowsorb II 2300 by the single point BET method.

RESULTS AND DISCUSSIONS

1) PPE and RE

Table 1 C:H:O atomic ratio of PPEL and PPEF (normalized as C=8)

Dose (C/kg)	PPEL		PPEF	
	H	O	H	O
0	8.10	1.02	8.12	1.01
2.5×10^{3}	8.07	0.98	8.14	1.01
2.5×10^{4}	8.09	1.07	8.08	1.07
7.5×10^{4}	8.03	1.18	7.98	1.21

Table 1 shows C:H:O ratio, which is calculated using values of C and H obtained from the elemental analysis of PPE.

These values in table 1 show a decrease of H and an increase of O, and PPEF suffer greater changes than PPEL. About 20 % of the unit molecules in the γ-irradiated PPE were damaged. This value is much smaller than in natural polymers such as starches.

Table 2. C:H:N:O atomic ratio of RE1 and RE2. (normalized as C=14)

Dose C/kg	RE1			RE2		
	H	N	O	H	N	O
0	18.07	1.99	2.23	18.88	1.97	2.42
2.5×10^{3}	18.30	1.99	2.27	18.85	1.97	2.49
2.5×10^{4}	18.33	2.00	2.33	18.67	1.94	2.56
7.5×10^{4}	18.11	2.01	2.27	18.83	1.95	2.60

Table 2 shows about 18 % of RE2 unit molecules were damaged. The damage is greater on RE2 than RE1.

In the FT-IR spectra of PPE, a peak appears at 1730 cm^{-1} and becomes stronger with γ-irradiation. The FT-IR spectra patterns show differences among PPEL and PPEF.

In TG curves of PPE, rapid weight loss started at 410 ℃. Decomposition occurred within a small temperature range. The resins treated with a higher dosage began decomposing at slightly lower temperatures. Differences between the decomposition curves of PPEL and PPEF were small. All DTA curves show endothermic curves at lower temperatures than decomposition temperatures. These curves indicate that the samples melted at temperatures lower than decomposition temperatures.

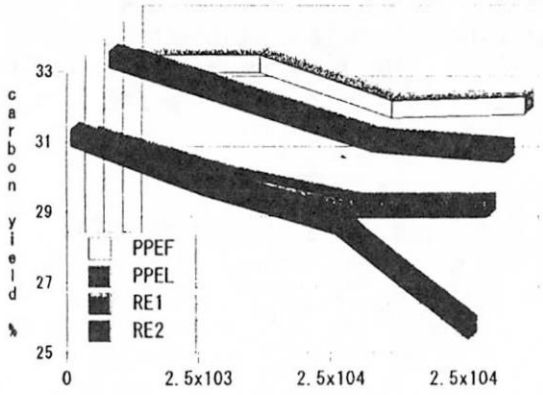


Figure 1. Carbon yields of PPE and RE.

Figure 1 shows carbon yield of all samples. These curves suggest that higher viscosity and higher γ-ray dosage decreased carbon yields.

Table 3. Apparent surface area of PPE and RE carbon. (carbonized at 800 ℃, nitrogen)

	PPEL	PPEF	RE1	RE2
0	491	482	217	231
2.5×10^{3}	424	411	208	217
2.5×10^{4}	303	298	201	204
7.5×10^{4}	243	211	191	197

Apparent surface areas of PC carbon which carbonized at 800 ℃ in flowing nitrogen were measured. The areas were 491, 482, 217 and 231 m^2/g for PPEL, PPEF, RE1, and RE2, respectively. The areas decreased when γ-ray dosages were increased, because of the shrinkage of produced carbon. PPEF and RE2 carbons of 7.5×10^{4} C/kg were 211 and 197 m^2/g, respectively.

[1] Instrument: Co-60unit (Tokai), Research Field: Radiation Chemistry.

2) Bamboo cellulose (BA)

After irradiation, the color of bamboo cellulose became browner, and darkened with increasing γ -ray dosage and BA weight was reduced to 0.973, 0.964, and 0.952 for 1×10^{3}, 2.5×10^{4}, and 7.5×10^{4} C/kg, respectively.

Table 4. C:H:O ratio of non- and γ -irradiated BA

Dose (C/kg)	H	O	2xO-H
none	9.19	4.36	-0.47
$1.0x10^{3}$	9.31	4.51	-0.29
$2.5x10^{3}$	9.33	4.54	-0.25
$5.0x10^{3}$	9.39	4.58	-0.23
$7.5x10^{3}$	9.13	4.62	0.11
$1.0x10^{4}$	9.50	4.71	-0.08
$2.5x10^{4}$	9.25	4.48	-0.29
$7.5x10^{4}$	9.12	4.55	-0.02

The C:H ratio of γ -irradiated BA is at its maximum at 1.0×10^{4} BA and noticeably decreases at higher irradiation dosages. The C:O ratio also increased up to 1.0×10^{4} BA, and also decreased with higher irradiation dosages, but with smaller decreases compared with C:H. Those values suggest about 31 percent or more of the C-H and/or C-O bonds in the BA chemical structure units were damaged and at the same time these BA reacted with oxygen in the air.

In the FT-IR spectra of γ -irradiated BA, new peaks appeared at 1735 cm^{-1}, and become stronger with γ -ray irradiation.

The TG curves of γ -irradiated BA show a rapid weight loss around 260 ℃ to 360 ℃. Decomposition started at a lower temperature with the γ -ray irradiation.

Table 5 Carbon yield and apparent surface area of non- and γ-irradiated BA.

Dose (C/kg)	carbon yields (%)	carbon/ carbon (%)	apparent surface area(m^2/g)
0	23.8	50.1	1.7
$1.0x10^{3}$	24.0	51.3	1.7
$2.5x10^{3}$	24.5	52.4	20
$5.0x10^{3}$	24.7	53.1	200
$7.5x10^{3}$	25.1	54.1	120
$1.0x10^{4}$	25.6	55.8	42
$2.5x10^{4}$	26.8	57.0	290
$7.5x10^{4}$	29.9	64.0	100

*(carbon yield)/(carbon contents in precursors)

Carbon yields and apparent surface area at 800℃ heated chars are given in Table 5, where it is shown that the yields of irradiated samples are larger than that of BA (this is being due to tar formation inhibition) and they increase with irradiation dosage. The hardness of the char BA increases with irradiation along with the observed sintering of char and the shrink ratio.

Apparent surface areas of γ -irradiated BA carbon carbonized at 800 ℃ are about 2 m^2/g. This area increased with γ -ray dosage and a maximum value of 290 was obtained at 2.5×10^{4} BA, but too much irradiation caused a decrease of the surface area, due to the sintering of the char.

Figure 2 summarizes SEM pictures of non-, 2.5×10^{4} BA, and 7.5×10^{4} BA carbons. The pictures suggest that non-irradiated BA char is loose and irregular, while 2.5×10^{4} BA char kept its tight regular shape, and 7.5×10^{4} BA char showed cracks on the stem surface from too much sintering . The conditions of BA char in the SEM pictures suggest good correlations with the carbon yields and the surface areas. These results suggest that the best BA char is obtainable from 2.5×10^{4} C/kg irradiated BA.

CONCLUSIONS

1. γ -ray irradiation induced molecule cleavage of -C-C- bonds and oxidation in PPE and RE.
2. Higher viscosity and γ -ray doses caused lower carbon yields, because -C-C- bond cleavage is greater.
3. Apparent surface areas of γ -irradiated PPE and RE carbon decreased when γ -ray dosage was increased, but greater decrease occurred in PPE.
4. Carbon yield of BA increased with γ -ray irradiation.
5. Apparent surface area(nitrogen) of the BA char increased with γ -ray irradiation. A maximum value was obtained at 2.5×10^{4} C/kg. And too much irradiation caused a de crease of surface area, due to tar carbonization and sintering of char.
6. Controlling γ -ray doses, atmosphere and carbonization conditions would produce more functional materials from BA, such as activated carbon fiber.

REFERENCES

[1] Y. NAKAYAMA, K. SHIMIZU, K. HOSOKAWA, and P. Rodriguez-Reinoso, Extended Abstr. 21st Biennial Conf. on Carbon '93(Buffalo) 361 (1993).

[2] Y. NAKAYAMA, C. YAMASAKI, and K. HOSOKAWA, Extended Abstr. 21st Biennial Conf. on Carbon '93(Buffalo) 363 (1993).

[3]Y. NAKAYAMA, K. HORI, S. KITANI and K. HOSOKAWA, In Extend. Abstr., 21st Biennial Conf. on Carbon (Buffalo) 359 (1993).

[4]Y. NAKAYAMA, K. HORI, T. UMEMURA, and K. HOSOKAWA, In Extend. Abstr., CARBON'94 (Granada), 422 (1994).

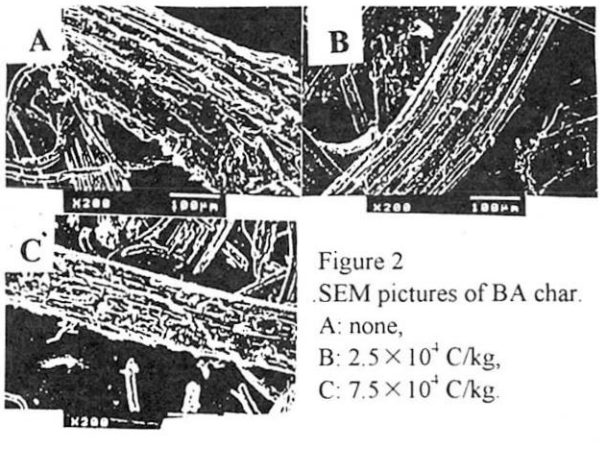


Figure 2
.SEM pictures of BA char.
A: none,
B: 2.5×10^{4} C/kg,
C: 7.5×10^{4} C/kg.

Deveropment of a New Generator System for Positron Nuclear Medicine
ポジトロン核医学診断のための新規ジェネレータシステムの開発

Morio Nakayama and Kumiko Harada
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kumamoto University

1. Introduction

The $^{68}Ge/^{68}Ga$ generator system is one of the most important sources for preparing radiopharmaceuticals for use with positron emission tomography (PET). Inorganic materials such as alumina and tin dioxide are used as adsorbents in the $^{68}Ge/^{68}Ga$ generator system. In this study, we have seeked chemically modified organic polymers as effective and stable adsorbents for ^{68}Ge. The chemical modification may result the high selective adsorption for ^{68}Ge and the elution of ^{68}Ga from the adsorbent under mild conditions.

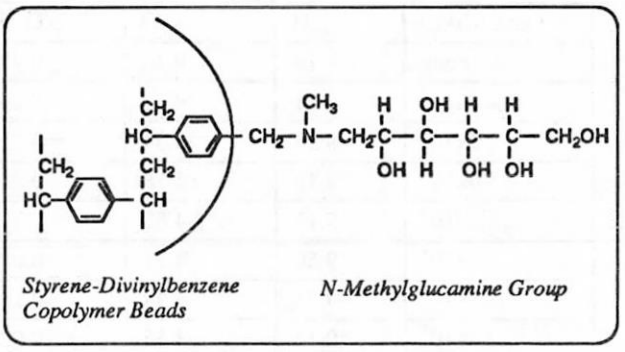
2. Adsorbents

Several kinds of organic polymers were chosen to examine the affinity for Ge and Ga. The adsorption capacity for non-radioactive Ge(IV) at pH 7 are listed in Table 1. A commercially available macroporous N-methylglucamine type resin (R-MGlu) containing 1-deoxy-1-(methylamino) sorbitol group (Scheme 1) had a high adsorption capacity (1.2 mmol/g-resin) for Ge(IV). On the other hand, the R-MGlu showed a low affinity for Ga(III). This resin can be synthesized from styrene-divinylbenzene copolymer beads which have the high physical and chemical stability, and the polymer surface become very hydrophilic by the introduction of hydroxyl groups to hydrophobic polymer matrix.

Table 1. Adsorption of Ge and Ga on Various Organic Polymers

Functional group	Ge(IV) adsorbed (mmol/g-resin)
-COOH	0.0
$-N(CH_2COOH)_2$	0.0
$-C(NH_2)NOH$	0.4
$-N(CH_3)CH_2(CHOH)_4CH_2OH$	1.2
$-NHCH_2PO_3H_2$	0.0
$-P(OH)_2$	0.0
$-P(OH)_2,-PO(OH)_2$	0.0

Batch method:
0.01 M Ge(IV) in phosphate buffer(pH 7); 20 ml
Organic polymer; 50 mg
Shaking time; 5 hr (room temp.)



Scheme 1. Schematic Structure of R-MGlu

Table 2. Physical Properties of the R-MGlu

Particle size	0.25 - 0.6 mm
Specific surface area	27.7 m^2/g
Dry volume(V_1)	3.1 ml/g
Wet volume in water(V_2)	3.5 ml/g
Degree of Swelling(V_2/V_1)	1.13

3. Adsorption and desorption of ^{68}Ge and ^{68}Ga on the R-MGlu

Carrier free ^{68}Ge was rapidly and effectively adsorbed on the R-MGlu in the solution adjusted at pH 7 by batch method. After ^{68}Ge was built up in the resin by radioactive decay of ^{68}Ge, several complex-forming agents were used as eluting agent to prevent the formation of hydrolyzed ^{68}Ga at neutral pH. The low affinity of the resin for ^{68}Ga resulted in the elution of ^{68}Ga from the resin at high yield. (Table 3)

4. $^{68}Ge/^{68}Ga$ generator system

^{68}Ga was also effectively adsorbed on the resin (350 mg) packed into a mini-column (5 mm diameter). When 0.2 M trisodium citrate solution as eluting agent was passed thorough the column at a flow rate of 0.5 ml/min, $85\pm5\%$ of the ^{68}Ga in the column was recovered in 10 ml of the effluent, in which the radioactivity based on the break5through of ^{68}Ge was little detected. (Fig. 1)

Althogh ^{68}Ga-citrate is avairable for PET radiopharmaceuticals, the eluate can be used for another

Facilities and Instruments
^{60}Co (Tokai)

Research Field
Radiopharmaceutical chemistry

Table 3. Desorption of ^{68}Ga from the R-MGlu

Eluant	Desorption (%) ^{68}Ga	^{68}Ge
0.1 M HCl	98.7	92.8*
Distilled Water	0.8	<0.5
0.1 M NaOH	60.2	<0.5
0.1 M Phosphate buffer (pH 7)	58.0	<0.5
0.01 M Phosphate buffer (pH 7)	34.0	<0.5
0.1 M Sodium acetate	26.3	<0.5
0.1 M Trisodium citrate	90.2	<0.5
0.01 M Trisodium citrate	46.3	<0.5
0.005 M EDTA 1)	88.0	<0.5
4x10^{-5} M DF 2)	85.0	<0.5

1) Ethylenediaminetetraacetic acid
2) Deferoxamine mesilate
Resin : 5 mg (containing 0.3 kBq ^{68}Ga),
Eluant : 2 ml, Shaking time : 1 hr
*Detection limit : 0.5%

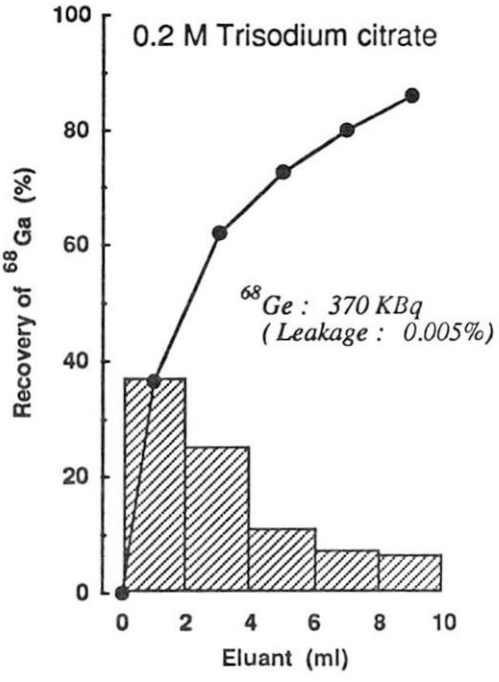


Fig. 1. Elution Profile and Integrated Elution Curve for ^{68}Ga.

radiopharmaceutical preparations with simple ligand exchange reaction. (Fig. 2)

As described above, the R-MGlu have a high capacity and selectivity for Ge and a low affinity for Ga, and these properties make it suitable to serve as an adsorbent in a ^{68}Ge/^{68}Ga generator system.

However, the R-MGlu is irradiated with radiationit is possible to use for a long term since the half life of ^{68}Ge is very long. The polymer matrix of R-MGlu is

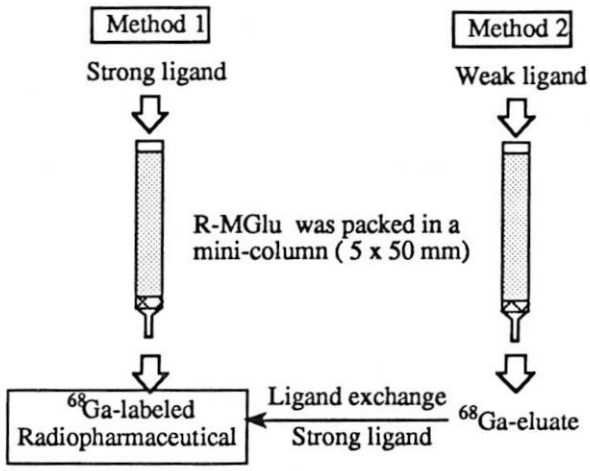


Fig. 2. Elution Method of ^{68}Ga for the Preparation of ^{68}Ga Radiopharmaceutical

styrene-divinylbenzen copolymer beads, which has reported to be comparatively stable against radiation. So, the decomposititon of functional group by radiolysis was checked with a high level radiation.

Fig. 3 shows the content of functional group which was estimated based on the nitrogen content after irradiation with γ-ray of ^{60}Co. Although a little decrease was observed at the resin irradiated with the high exposure dose of γ-ray, it will be possible to use R-MGlu for a long term as adsorbent for ^{68}Ge/^{68}Ga generator system.

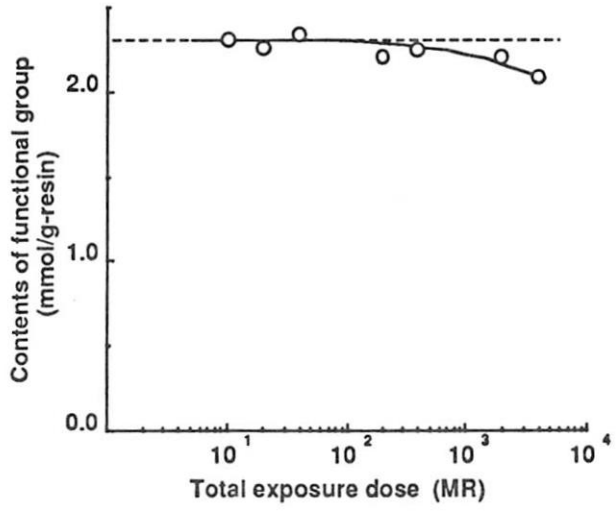


Fig. 3. The Content of Functional Group after γ-Ray Irradiation

5. Publications

T.Koiso, O. Ishibashi, K.Harada, M.Nakayama, and A. Sugii, "A new ^{68}Ge/^{68}Ga generator system prepared from N-methylglucamine type organic polymer", *J. Label. Compds. Radiopharm.* **35**, 213-214(1994).

The Improvement of Bamboo Materials by Gamma ray Irradiation
竹材のγ線照射による改質

Kenji Hosokawa[1], Hiroyosi Kanai[1] and Yasuo Mizutani[2]
[1]Faculty of Living Science Kyoto Prefectural Univ.
[2]Kyoto Univ., Atomic Energe Inst.

（1） はじめに

竹材は我が国の数少ない有用な天然材のの一つであるが、現状ではその有効性を十分に認識されているとは云いがたい。しかし、近年環境面から、その有用性も着目され、竹材をより有効に利用しようとする動きも少し出てきた。我々は竹材の有効利用はその改質と防虫、防黴法の解決が年来の問題であると聞いている。数年前から、種々の方法を考えたきたが、γ線照射もその一つとしてまず、防虫に取組み、結果の一部を一昨年度報告書でその効果かありとした。今回はγ線照射によって、竹材の物理的性質がどのように変化するかを調べ、改質えの効果を追求した。また、試供材のγ線照射による防黴の効果も検討した。

（2） 実 験

2.1 使用竹材料：我が国の代表的な竹の種類はモウソウチク材とマダケ材であるが、工芸材としての種類はマダケ材が使われることから、マダケ材を使用した。一般に竹材はその部位により強度等の性質が異なることが知られている。それを検証するため部位の違う試料片を作製して、それを試供片とした。試供竹材は、本研究の連続性をもたせるため一貫して材を採取している京都大覚寺内のマダケ林で1992年7月に採取したものを使った。

試料部位は竹の最下部から、竹間長の1/10, 4/10. を切り出し、それぞれを1/10, 4/10, 部材とした。各部材を①表皮を含むように製材したものを「辺材」とした。②内皮により製材した「心材」とした。試料寸法は各部材を120mm長の棒材として、5mm角材、3mm角材の２種類に製材した。

各部位の角材を100mm長に切断して、曲げ試験用片として、各試験片毎に10本を試験に供した。各試験片の重量、材長(L方向)、高さ(R方向)、幅(T方向)について寸法測定を行い、見かけの比重を求めた。オートグラフの曲げ試験結果からは、「弾性率」「エネルギー」「曲げ強さ（最大荷重点での応力として出力）」のデータが得られる。

2.2 竹材のγ- 線照射：照射は日本原研・東海研究所共同利用施設のＣｏ－60照射装置（4.1Bq ）を使い室温で行った。照射線量は8.40×10^{2}C/Kgであった。

2.3 熱処理：室温から100℃ までは、昇温速度1.7 7℃/min. の遅い速度を採り、その後200℃までは、5°C/min. の速度で昇温させ、1hr保持した保持後は昇温と逆の速度で室温まで降温した。

2.4アセチル化処理：曲げ試験と同じ部分から試験片を採り、デシケータタイプの容器中に試料を入れ、真空ポンプで室温で12hr脱気した後、試料が十分浸かる量の無水酢酸を注入した。容器頂部に冷却コンデンサーを付けて、容器を油浴槽に浸け，120℃に加熱して12hr保持した。その後試料片を容器から取出して水槽中に投入して、流水中で酢酸臭が無くなるまで水洗した。水洗は約1週間を要した。

2.4曲げ強度の測定：京都市工業試験所に設置されている島津製オートグラフ（AG-5000）試験機を使いJIS曲げ試験規格をもとにして試験した。

2.5黴の発生試験：曲げ試験に供したと同じ部分から採った試験片を黴発生試験に供した。試験は1995年2 月12日から68日後の4月21日まで続行して１期間としたが、その後も続行している。

（3） 結 果

◎ 竹材の各種処理による曲げ強度

ここでは採取したマダケ材を角材に製材し、室温で乾燥させたものを未処理材または生材と呼ぶことにする。生材の曲げ試験のデータから、竹材の基本的な物理特性を把握することが出来た。ここでその詳細を述べることは、本研究のテーマであるからは外れるので、関連性のある事項のみを簡略に述べる。

まず、得られた曲げ強度の結果から、他材（木材）との比較が行なえた。それからは、木材よりかなり強いことが分かった。また弾性率の関してもかなり高い値であった。ここで、曲げ強さをその比重で除した「比強度」で表すと、スギが178、ヒノキが272、ケヤキが176、イチイガシが206であるのにマダケの比強度はは300~320とかなり高く、優れていることが分かった。

次に、生材の心材と辺材のと違いをみると、部位では、1/10部材、4/10部材、心材と辺材の強度の値もかなり異なる。すなわち、1/10部材の辺材が最も曲げ強度が優れている。これは、表皮部分の比重が大きいことからも推測されるしかし、辺材と心材を同種の材として取り扱うことは適当でないことも分かってきた。

研究施設と装置名　Ｃｏ－６０照射装置（4.1Bq）　分野　核化学・放射線分野

◎ γ- 線照射竹材の曲げ強度

1/10部材の生材とγ- 線照射（以下は照射材略する）のマダケ材の比重と曲げ最大荷重の値を グラフにしたものから、概観すると、生材と照射材の比重の分布はいずれも、0.78 ~ 0.94であり、大きな相違はない。それらの最大荷重も12~20 で違わない。これは下に示した表1. 曲げ試験の結果の表. に示したごとくである。しかし、ここでは示していないが、グラフを細かく観察すると、照射材の曲げ試験の５項全てが高くなっているの理由は、現時点では良くわからない一般に竹材のような天然材は固体差が大きく、かなり多量の測定の結果から注意深く検討 しないと、正確には断定出来ないと思われる。

表1. 竹材の各種処理による曲げ試験結果

		比重	エネルギー (kgf/mm)	弾性率 (kgf/mm²)	最大荷重 (kgf)
生　　材	AVG	0.77	105.5	721.0	18.4
	STD	0.09	51.14	518.8	4.3
加熱処理材	AVG	0.69	43.13	336.8	13.8
	STD	0.09	24.27	68.6	5.1
γ-線照射材	AVG	0.84	128.5	1294.8	19.6
	STD	0.06	35.28	345.2	4.5
アセチル化材	AVG	0.79	65.46	1072.4	15.1
	STD	0.03	6.74	61.3	0.7

AVG:平均値、STD:標準偏差値

◎ 竹材の各種処理による防黴の効果

竹材が抱えるもう一の重要問題に黴の発生がある。生竹材を室内に放置してをくと、季節にもよるが、数日で黴の発生をみる。しかし、その黴発生の状況を定量的に捕捉することはむつかしい。 ここでは、目視と写真による記録併用して行なった。表2. でわかるように、だいたい２週間程度で黴の発生をみているが、アセチル化材は、68日後でも発生していない。この理由は直ぐには断定出来ないが、アセチル化により材の水分が減少し、黴の付着する環境でないことは明らかである。木材のアセチル化で防黴や防虫の効果があることは知られているが、その処理はγ- 線照射に比べて簡単ではあるが材の退色と処理後の水洗時間が長時間に亘るのが欠点である。確かにγ- 線照射材は13日で黴の発生を見て、68日後も顕著になっているが、その照射線量により付着も緩和されることもあるかもしれない。その点は、今後の問題として検討を要すると思われる。

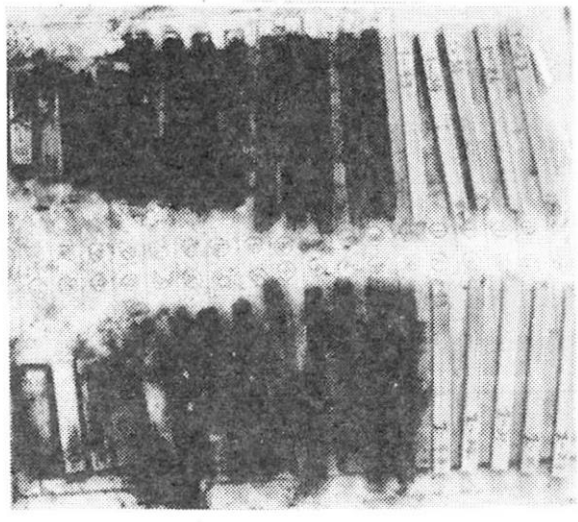
黴の発生を押さえることは、竹工芸界の悲願でもあるので、本研究のような基礎研究が少な現状ではその持続性が嘱望されいると思われる。

表2.　竹材の目視による黴発生観察

		処理条件	黴発生日
①	アセチル化		発生なし
②	〃	水に1時間浸析	発生なし
③	生 材		白13日後
④	〃		白　〃
⑤	γ- 線照射		白　〃
⑥	〃	水に1時間浸析	青　〃
⑦	2 年前竹材		白16日後
⑧	〃	水に1時間浸析	白10日後
⑨	〃	〃	青14日後
⑩	〃	〃	白16日後

○の番号は写真1. の試料番号に対応する

写真1.　竹材の黴発生状況（68日後）



①②：アセチル材、③④：生　材
⑤⑥：γ- 線照射材、⑦⑧⑨⑩：２年前竹材(ﾏﾀﾞｹ)

（４）成果の発表

1) 細川健次、金井宏淑、中山裕輔「環状オリゴ糖を原料とした硬質炭素体の性質」
第19回 炭素材料年会要旨集　p106, (1992)

2) 細川健次、南出隆久 、中山祐輔「オリゴ糖含浸・竹材を原料としてた活性炭の物性」
第21回炭素材料年会要旨集、p168, (1994)

高放射線耐性化合物における照射効果(II)

Radiation Effects on Highly Radiation-Resistant Compounds (II)

Yuichi OKI, Takenori SUZUKI, Masaharu NUMAJIRI, Taichi MIURA and Kenjiro KONDO

Radiation Safety Control Center, National Laboratory for High Energy Physics (KEK)

本研究では、比較的低線量から高線量までの広い線量域で使用可能な、新しい線量測定素子の開発を主な目的として、放射線耐性の高い高分子などに^{60}Co γ線等を照射し、放射線損傷や物性の変化を、電導度や静電容量の測定ならびに陽電子消滅法などによって計測し、基礎データを蓄積してきた。本報告では平成6年度の成果の一部として、以下の結果について述べる。

1. ビームモニター用ケーブルの放射線損傷

高エネルギー加速器のビームラインでは、ビームのモニタリングや電磁石等の制御のため、多くの電子機器が使用されている。ビームライン室は高放射線場であり、これらの機器の正常な動作のため、耐放射線性の絶縁体を使用するのが望ましい。高エネルギー電子ビームラインのビーム位置モニターの伝送ケーブルとしてセミリジドケーブルを使用する場合があるが、この絶縁体として架橋ポリエチレンが使用されており、一応は耐放射線性の仕様になっている。しかし、長年にわたりビームラインで使用すると、数MGyから10MGyの照射を受けることが予想されるため、耐放射線の限界を超えることになる。長期間の仕様を考えて、放射線損傷による電気特性の変化を知る必要があり、Co-60 γ線照射を行った。

セミリジドケーブルは約50 μmの心線、直径3mm φのポリエチレン絶縁体を約100 μm厚さの銅の被覆で覆われている。長さは20cmである。このセミリジドケーブル11本を照射した。照射線量は、3、1、0.5、0.3、0.1MGyであり、それぞれの試料数は2個、照射時間は、全て112時間であった。また、0.2MGyで1個の試料を28時間という短時間で照射した。照射は全て空気中で行われた。

図1に示すように、静電容量は未照射試料で15.1pF、3MGyで15.5pFと照射量の増加とともに増える傾向がある。グラフにはこれまでビームラインで6年間放射線場に曝された試料のデータも示した。6年間加速したビームの量から放射線の吸収線量は約6MGyと推定されており、Co-γ線の照射と延長上で一致している。また、図2では照射線量と抵抗との関係を示している。明らかに1MGyから抵抗の減少がみられ、3倍の照射量で二桁の抵抗の減少が見られる。

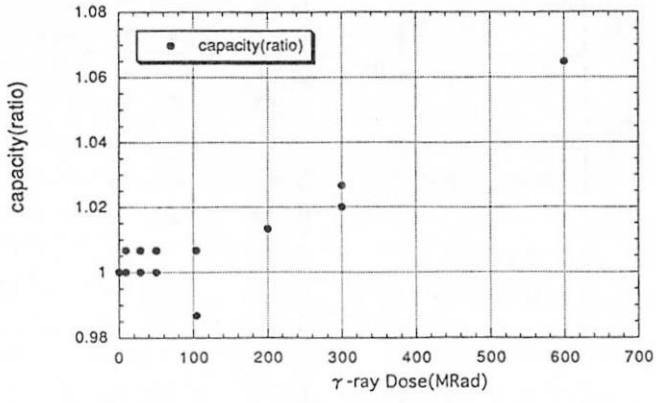


図1　放射線被曝によるポリエチレンケーブルの静電容量の比変化

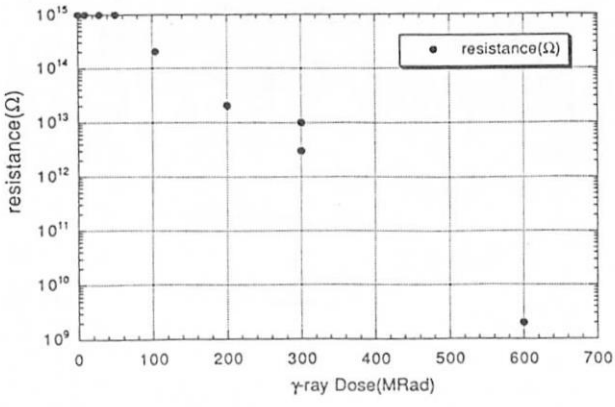


図2　放射線被曝によるポリエチレンケーブルの絶縁抵抗の変化

研究施設と装置名
Co60(東海、高崎)、高崎2号加速器、JRR-3,4気送管

研究分野
放射線化学、放射化分析

次にこれらの放射線損傷に関連して、電力ケーブルに対する放射線損傷の話題を述べる。加速器等の高放射線場で使用される大電力ケーブルは、安全の見地から特に高い放射線耐性が要求される。損傷の正確な評価のためには、γ線や中性子といった線質ごとの放射線量の評価が不可欠であり、特にケーブルの受ける中性子線量の簡便な評価法が求められている。加速器トンネル内で使用されて放射化したケーブルのγ線測定から、ポリエチレン被覆ケーブルの内部には、Sbを多く含有するプラスチック膜が使用されていることがわかり、あらかじめSbを定量しておけば、使用後のγ線測定より中性子線量の評価が可能となることが示された。我々はJRR-3炉気送管を用いてSbを放射化分析により定量し、加速器内で使用されたケーブルの受けた線量を実際に評価した。それによると陽子シンクロトロン内のビームライン室では$10^6 cm^{-2}s^{-1}$のオーダーの熱中性子を照射されているケーブルがあることがわかった。

2. 導電性高分子を用いる放射線測定

ポリアセチレンやポリアニリン等に代表される導電性高分子は一般に、ドーピングにより絶縁体から導体へと劇的に電導度が変化し、また共役電子系の発達により放射線耐性が大きいことが知られている。我々はポリアニリンに対する放射線誘起ドーピングを利用して、線量を測定する試みを続けてきた。この方式は、未ドープのポリアニリンフィルムと、放射線照射によりドーパントとなるガスを放出するハロゲン化合物とをガラス管等に封入した試料を調製し、照射前後のポリアニリンの電導度変化から線量を読み取ろうとするものである。これまでにポリアニリン–ポリ塩化ビニル粉末系などの電導度変化と線量との間によい直線関係のある系が見出されている。図3に今回新たに試みたポリアニリン–SF_6系における電導度変化の例を示す。図の縦軸は、照射前のポリアニリンの電導度に対する照射後の電導度の比を表わしている。

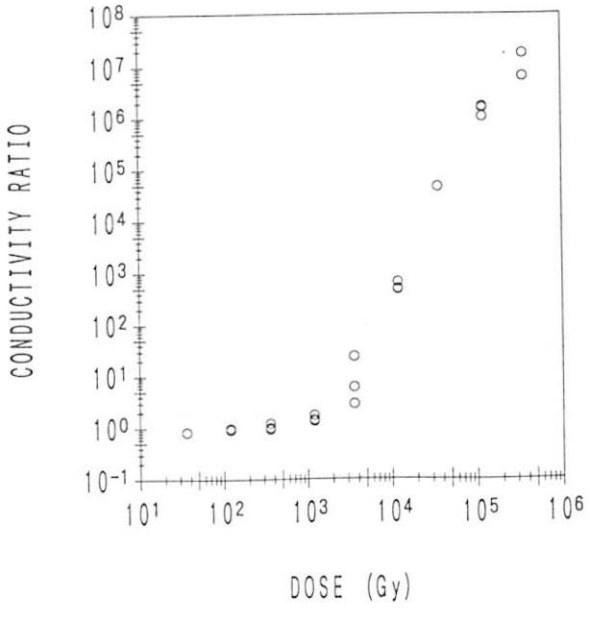


図3　ポリアニリン–SF_6系における特性

Publications

1) T.Suzuki, Y.Oki, M.Numajiri, T.Miura, K.Kondo, Y.Shiomi, Y.Ueda aand Y.Ito, "Polymerization of bisphenol-A dicyanate studied by positron annihilation", Mater. Sci. Forum, **175-178**, 785-788 (1995).

2) T.Suzuki, Y.Oki, M.Numajiri, T.Miura, K.Kondo and Y.Ito, "Structure dependence of gamma-ray irradiation effects on polyethylenes studied by positron annihilation", Radiat. Phys. Chem., **45**, 797-804 (1995).

3) T.Suzuki, T.Miura, Y.Oki, M.Numajiri, K.Kondo and Y.Ito, "Positron irradiation effects on polypropylene and polyethylene studied by positron annihilation", Radiat. Phys. Chem., **45**, 657-663 (1995).

4) T.Suzuki, Y.Oki, M.Numajiri, T.Miura, K.Kondo and Y.Ito, "Characteristics of polyethylenes at low temperature studied by positron annihilation", Hyperfine Interactions, **84**, 407-411 (1994).

5) T.Suzuki, Y.Oki, M.Numajiri, T.Miura, K.Kondo, Y.Ito and Y.Shiomi, "Effects of aging and oxidation on positronium formation in polyethylenes", Radiat. Phys. Chem., **43**, 557-562 (1994).

6) T.Suzuki, Y.Oki, M.Numajiri, T.Miura, K,Kondo and Y.Ito, "Radiation damage of polymers studied by positron annihilation (Positron and gamma-ray irradiation effects)", The 6th Japan-China Bilateral Symposium on Radiation Chemistry (JCBSRC'94),**A8-3** (1994).

7) Y.Oki, T.Suzuki, T.Miura, M.Numajiri and K.Kondo, "Application of polyaniline films to radiation dosimetry", ACS Symposium Series 579, 336-342 (1994).

機能性材料の耐放射線性

Radiation-Resistant Characteristics of Functional Material

藤田成隆、馬場　誠
Fujita Shigetaka, Baba Makoto
八戸工業大学
Hachinohe Institute of Technology

1．まえがき

Y系およびBi系高温超伝導材料の電気磁気的特性および結晶構造などについては数多く報告されている。また、イオン、中性子ならびに電子線を照射した場合の諸特性についても、ピン止め効果を上げる目的で調べられている。

本研究では、高温超伝導材料の超伝導現象を示さなくなる限界放射線線量を調べる目的で、大線量を照射した場合の臨界温度、臨界電流密度および磁化率を測定し、線量による電気磁気特性の変化について検討した。

2．試料の作製

原料としてY_2O_3（高純度化学、99.9％）、CuO（高純度化学、99.9％）および$BaCO_3$（境化学、98.5％）を用いた。秤量した原料をメノウ乳鉢で混合した後、仮焼成を行った。仮焼成終了後、ポリエチレンポットおよびアルミナボールを用い、メタノールで24時間湿式混合し乾燥させた。乾燥した粉末を1 ton / cm^2 の圧力で20ϕ×3 mmの寸法にコールドプレス成型した後、本焼成を行った。仮焼成温度と本焼成温度はともに同一の温度であり、仮焼成時間を10時間、本焼成時間を20時間とした。また、昇温は仮焼成、本焼成ともに150℃/ hで行った。降温は、仮焼成の場合所定の温度から室温まで150℃/ hで行い、本焼成の場合は650℃まで150℃/ hで行った。さらに、650 ℃から400 ℃までは10 ℃/ hで、その後400℃から室温までは150℃/ hで行った。酸素加圧（0.75 / kg^2）を650℃から400℃まで冷却する間に行った。

3．測定方法

3．1電気抵抗測定

電気抵抗の測定は、2×2×10 mm^3 のサイズに切断した試料を用いて直流四端子法で行った。なお、測定電流は100 mA一定とした。図1に測定システムを示す。

3．2磁気測定

磁場0.5 kOeをサイズ3×2×2 mm^3 の試料に印加した時の特性を東英工業製振動試料型磁力計（VSM-3）を用いて行った。

4．実験結果

図2は焼成温度980℃の無照射試料のρ（抵抗率）－T（温度）特性を示す。100 Kより温度が低くなるとρは急激に低下し、臨界温度 T_c は89.1 Kになった。表1は無照射で焼成温度900、950℃および980℃における試料のT_cを示し、焼成温度950 ℃の場合が92.1 Kで最大となった。

次に、図3、図4および図5に電子線線量100 MGy照射した時の焼成温度900、950 ℃および980 ℃の磁化特性を示す。いずれの場合も、95 K以下になるとマイスナー効果が現れ、温度の低下とともに磁化の強さが増大した。77 Kでは焼成温度900 ℃の試料の磁化の強さが最小となり、また、焼成温度980 ℃に比較して、焼成温度950 ℃の場合が多少大きくなった。表2に焼成温度および線量を変化させた試料の磁化特性から求めた臨界電流密度J_cを示す。焼成温度900 ℃の場合、線量とともにJ_cは低下する傾向があるが、焼成温度950℃および980℃の場合、線量100 MGyのときの J_c は無照射試料よりも大きくなる傾向を示した。

5．あとがき

線量100 MGyにおいても超伝導現象を示し、また、線量の大きさによって臨界電流密度J_cが変化することも明らかになった。今後はその原因を詳細に検討し、公表する予定である。

研究施設と装置名
2号加速器（高崎）

研究分野
照射損傷

表1　各焼成温度における試料の臨界温度 Tc

（単位：K）

線量＼焼成温度	900 ℃	950 ℃	980 ℃
0 Gy	82.1	92.1	89.1

表2　各焼成温度における試料の臨界電流密度 Jc

（単位：A/cm²）

線量＼焼成温度	900 ℃	950 ℃	980 ℃
0 Gy	363.5	635.8	735.0
50 MGy	346.6	947.4	724.8
100 MGy	185.3	886.3	749.5

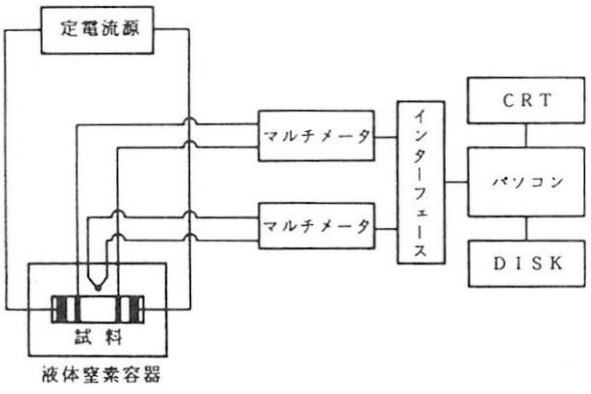


図1　電気抵抗の測定システム

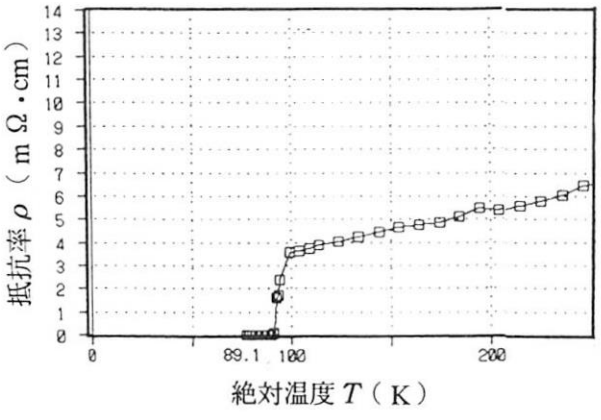


図2　$\rho - T$ 特性(焼成温度 980 ℃の場合)

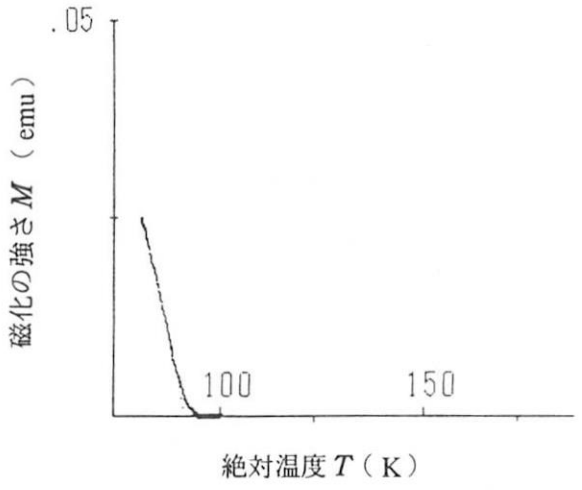


図3　$M - T$ 特性(焼成温度 900 ℃、100 MGy 照射)

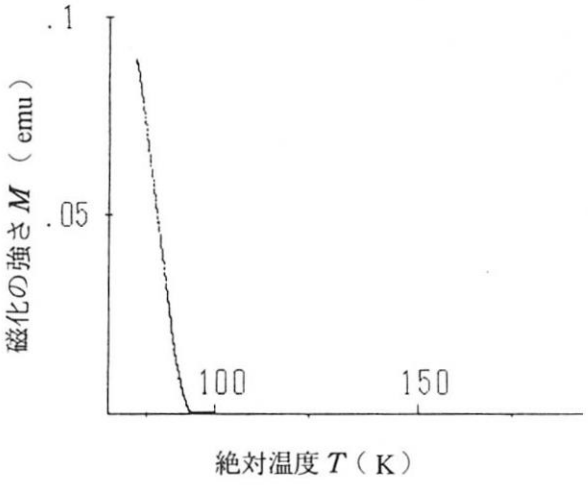


図4　$M - T$ 特性(焼成温度 950 ℃、100 MGy 照射)

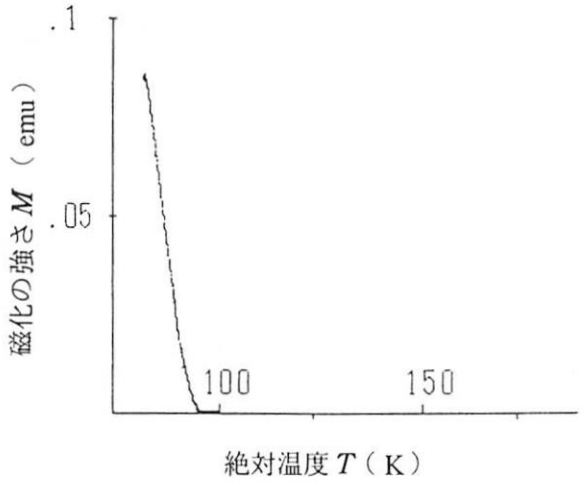


図5　$M - T$ 特性(焼成温度 980 ℃、100 MGy 照射)

Radiation Polymerization in Oriented Morecular Assemblies
—Synthesis of Comb-like Polymers Containing Fluorocarbon Chains—
配向分子集合系における放射線重合 —フッ化炭素鎖を含む櫛形高分子の合成—

Y. Shibasaki, Z.-Q. Zhu
Faculty of Science, Saitama University

Introduction

Polymerization in solid state will be influenced by packing mode of monomer molecules, because polymerizability is controlled by the distance and local motion of functional groups. Monomer molecules containing long-fluorocarbon chains make a layered structure and the functional groups should be arranged in an effectively condensed state having a conformational freedom. Therefore, a monomer molecule, in which functional group is linked with a fluorocarbon chain via one CH_2 group, may have good polymerizability in the solid-state. In this work, γ -ray irradiation post-polymerizations of long-chain acrylates containing fluorocarbon chain were investigated.

Experimentals

1H,1H,11H-icosafluoroundecyl acrylate ($H(CF_2)_{10}CH_2OCOCH=CH_2$, Abbr.:$F_{10}A$, mp 44.0-45.4 ℃) and 1H,1H,9H-hexadeca-fluorononyl acrylate ($H(CF_2)_8CH_2OCOCH=CH_2$, Abbr.:F_8A, mp -19 ℃) were bought from Daikin Chemical Co. The samples of $F_{10}A$ and F_8A (1-2 g) were sealed in Pyrex tubes (i.d. 10 mm) under the nitrogen atmosphere or in vacuum. After γ -ray-irradiation of 2.58×10^2 - 7.74×10^2 C kg^{-1}(1-3 Mrad, total dose) at -196 ℃, post-polymerizations at various temperatures were allowed to proceed for 24 h. The reaction mixtures of $F_{10}A$ were crushed and suspended in CCl_4 for 24 h, and further they were treated under the ultrasonic vibration for 4 h at room temperature to remove completely the unreacted monomer molecules from the polymer of $F_{10}A$ (Abbr.: $PF_{10}A$). In the case of F_8A, the polymerized samples were dissolved in acetone of 1-2 ml and poured into CCl_4 of 60-80 ml at room temperature (below ca. 20 ℃) to obtain the polymer of F_8A (Abbr.: PF_8A) as precipitation. Percent conversions were determined from the weights of polymers obtained.

Results and Discussion

$F_{10}A$ exhibited a simple phase transition behavior in the DSC measurement. Molar heat of fusion for $F_{10}A$ ($\Delta_f H$) is 75.31 kJ mol^{-1} and the entropy change for $F_{10}A$ ($\Delta_f S$) is 236 J K^{-1} mol^{-1}. The value of entropy change for fusion $\Delta_f S$ of $F_{10}A$ is smaller than a critical value ranging from 270 to 310 J K^{-1} mol^{-1}, below which solid state polymerization may be allowed, reflecting the conformational freedom of the functional groups[1].

Results of post-polymerization of $F_{10}A$ at 0, 20, 40 and 60 ℃ are shown in Fig.1. At temperatures (40-60℃) around the melting point (45.5 ℃) the polymeization of $F_{10}A$ proceeded rapidly and reached to very high conversion. The polymerizability of $F_{10}A$ was rather high even at 0 ℃. From these results, it can be considered that conformational freedom of acrylic acid resides,i.e., local motions of functional groups for polymerization are relatively high, because diameter of the CF_2 sequence is rela-

Facilities and Instruments
^{60}Co-gamma-ray irradiation apparatus (Takasaki)

Research field
Radiation Polymerization

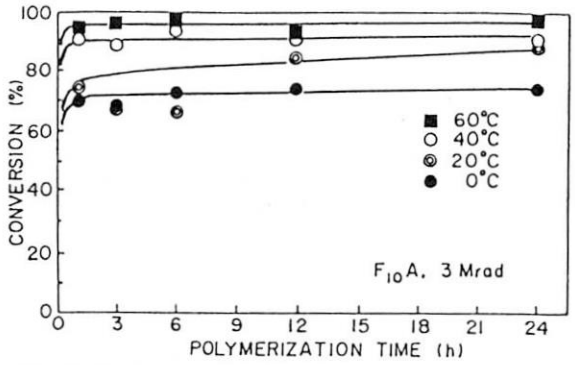


Fig.1 Polymerization curves for $F_{10}A$.

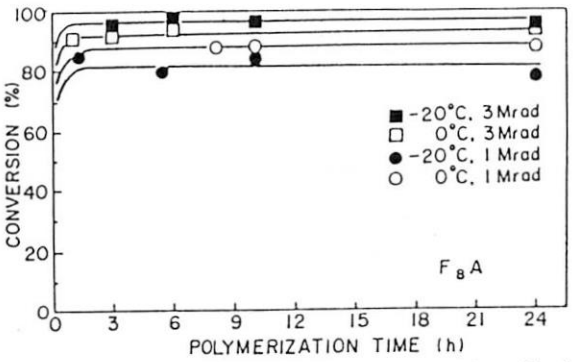


Fig.3 Polymerization curves for F_8A.

tively large comparing with those of CH_2 and $OCOCH=CH_2$ groups in the $F_{10}A$ molecule as shown schematically in Fig.2. Furthermore, at a temperature fairly above the melting point, the layered structure has been maintained owing to the strong aggregation force between fluorocarbon chains. Therefore, the polymerization of $F_{10}A$ proceeded two-dimensionally in a single layere and achieved very high conversions.

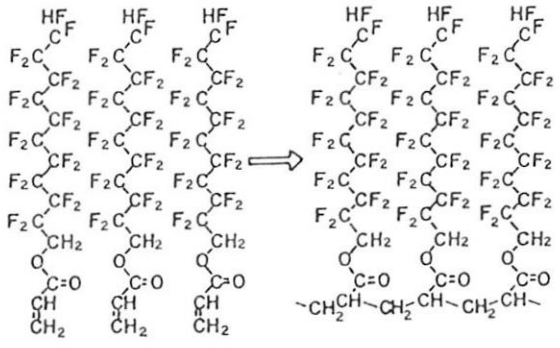


Fig.2 Schematic illustration for arrangements of $F_{10}A$ and $PF_{10}A$ in the lamellar structure.

F_8A exhibited double peaks for fusion at -20.5 and -18.0 ℃ and crystallization at -20.9 and -24 ℃ in DSC curves, indicating an enantiotropic phase transition, such as crystal=mesophase=isotropic liquid. On the other hand, PF_8A melts at 65.5 ℃, which is higher than that of F_8A about 85 ℃, and crystallizes at 22.5 ℃. This phenomenon may be related to the very high polymerizability of F_8A in a wide temperature range around the melting point.

Results of post-polymerization of F_8A at -20 and 0 ℃ are shown in Fig.3. At temperatures just below (-20 ℃) and above (0 ℃) the melting point (-19 ℃) post-polymerization of F_8A proceeded rapidly and resulted in a comb-like polymer with very high conversions. In the case of postpolymerization of F_8A after γ -ray-irradiation of 2.58×10^2 C kg^{-1}, we can distinguish a difference in polymerizability of F_8A at 0 ℃ and -20 ℃. However, after a larg radiation dose of 7.74×10^2 C kg^{-1} any difference in polymerizability due to the polymerization temperature could not be observed, since the polymerizability of F_8A in the organized systems, such as lamellar crystal and mesophase, was too high. It can be considered that a part of F_8A molecules was frozen in the mesophase and polymerized rapidly.

Forthcoming Research

Now we are studing the γ -ray irradiation polymerization of methacrylates with long fluorocarbon chain to elucidate the effect of conformational freedom of functional group in comparison with that of acrylates.

Reference

1) Y.Shibasaki, Thermochim.Acta,123, 191-199(1988).

Mechanism of Gas Sorption in Copolymers Prepared by Radiation Polymerization
放射線重合コポリマー中への気体収着機構の研究

Yoshiro Sakai, Yoshihiko Sadaoka, Masanobu Matsuguchi
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Ehime University

1. Introduction

In the preliminary study, we have found that some of the polymers having amino group such as N,N-dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEM) polymer reversibly sorb and desorb carbon dioxide gas. In the present study, in order to elucidate the sorption mechanism we have measured sorption isotherm of carbon dioxide in the thin film of polyDMAEM and copolymers of DMAEM and MMA (methyl metyhacrylate) of various composition.

2.Experimental

The monomers used in this study were N,N-dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEM) $CH_2=C(CH_3)COOC_2H_4N(C_3H_3)_2$, N,N-dimethylaminoethyl acrylate (DMAEA) $CH_2=CHCOOC_2H_4N(CH_3)_2$, N,N-dimethylaminopropyl acrylamide (DMAPAA) $CH_2=CHCONHC_3H_6N(CH_3)_2$, N,N-dimethyl acrylamide (DMAA) $CH_2=CHCON(CH_3)_2$ and methyl methacrylate (MMA) $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$. The monomers were purified by distillation under reduced pressure and then polymerized by γ-ray irradiation. The polymers were obtained by repeated precipitation. The solution of the polymer was coated on the surface of quartz crystal oscillator and was dried. The mixtutres of carbon dioxide and nitrogen of various composition were introduced in a measuring cell in which the quartz oscillator was set. The amount of sorbed carbon dioxide in the coating polymer film was calculated from the frequency change of the oscillator using Sauerbrey's equation,

$$\Delta F=2.3\times10^{6}\times F^{2}\Delta W/A$$

where ΔF is the frequency change, F is the resonance frequency (MHz), ΔW is the increase in the mass of oscillator and A is the area of coating.

3. Results

In Fig.1 the sorption and desorption curves of carbon dioxide in the coating of several polymers were recorded when the atmosphere in the measurement cell was changed from pure nitrogen to pure carbon dioxide and vice versa. The pressure in the cell was kept at 1 atm. The amount of sorbed carbon dioxide is in the order of PDMAA> PDMAPAA > PDAEM> PDMAEM>PMMA, where P denotes the polymer.

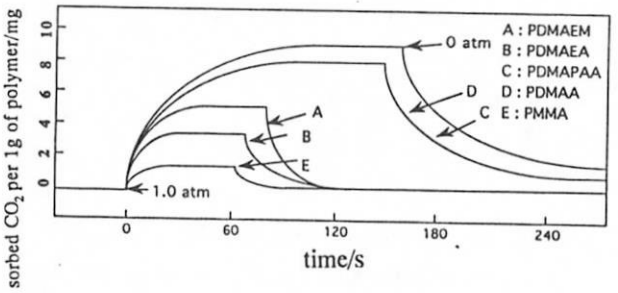


Fig.1. Sorption and desorption curves of CO_2 in various polymers coated on the surface of quartz oscillator.

When the partial pressure of carbon dioxide was changed stepwise(0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, and 1.0 atm), the amount of carbon dioxide sorbed in DMAEM-MMA copolymer containing 0.355 mole fraction of DMAEM changed stepwise corresponding to the partial

Facilities and Instuments
Cobalt 60 (Tokai Estab.)

Research Field
Radiation Chemistry

pressure as shown in Fig.2. In the previous study of the sorption of acetic acid vapor, we found that the response and recovery time depends on the composition of the copolymer.

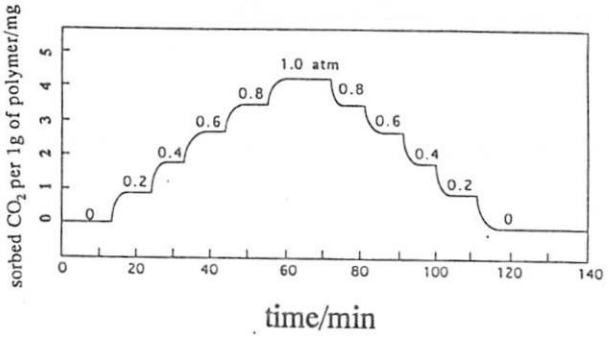


Fig.2. Amount of sorbed CO_2 per one gram of polymer at various CO_2 pressure. The mole fraction of DMAEM in the copolymer is 0.355.

We have prepared the copolymers of DMAEM and MMA of various compositions by γ-ray irradiation in order to study the effect of polymer composition on the sorption of carbon dioxide in polymer films. The relationship between the amount of carbon dioxide sorbed in 1g of DMAEM-MMA copolymer and the mole fraction of DMAEM in each copolymer under 1.0 atm carbon dioxide at 30 ° C is shown in Fig.3. The result shows that as the mole fraction of DMAEM increases, the amount of carbon dioxide sorbed in the polymer film decreases.

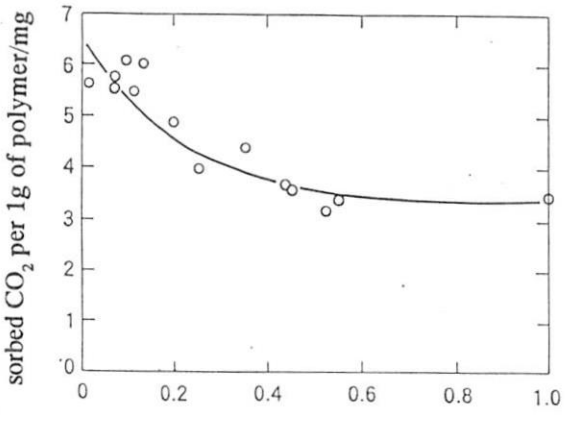


Fig.3. The relationship between the amount of sorbed CO_2 and the composition of the copolymer. CO_2 pressure is 1.0 atm.

The similar result was also obtained for the DMAA-MMA copolymer. It can be presumed that as the mole fraction of DMAA or DMAEM decreases, the distance between dimethylamino groups becomes longer, resulting in the increase in the number of the effective sorbing sites.

Usually the sorption isotherms of gases in glassy polymers can be expressed by the equation based on the dual sorption model, that is, Henry type plus Langmuir type sorption.

$$C = C_D + C_H$$
$$= k_D \cdot p + C_{H'} \cdot b \cdot P/(1+b \cdot p)$$

where C is total concentration of sorbed carbon dioxide, C_D is concentration of sorbed carbon dioxide described by Henry's Law and C_H is concentration of sorbed carbon dioxide described by Langmuir's Law. But in the present case the value of k_D seems to be very small, so that the sorption obeys the Langmuir's sorption equation. However, the result does not mean that CO_2 is adsorbed only on the surface of the film. The CO_2 gas must penetrate into the film and be caught in microvoids which scatter almost homogeneously in the film. But it was found that the weight of sorbed CO_2 per 1g of polymer is the same regardless of the thickness of coating film, indicating that the CO_2 is sorbed homogeneously in the film.

The time dependence of the sorption and the desorption was also measured when the CO_2 concentration was abruptly changed between 0 % and 100 %. Both the response and recovery time are shorter for the copolymers containing less DMAA or DMAEM.

In conclusion, in order to prepare a sensitive and fast responding CO_2 sensor based on quartz crystal microbalance (QCM) method, one must prepare a copolymer containing about 10 mole percent DMAA to use as the coating film on the quartz crystal resonator.

Development of High-Performance Amidoxime Resins Based on Gamma-Ray Induced Grafting of Acrylonitrile to Macroreticular Beads of Poly(vinylidene chloride-*co*-divinylbenzene)

ガンマー線を用いるグラフト重合法による高性能アミドキシム型樹脂の開発

Akinori Jyo[1], Hitoshi Shiki[1], Taketomi Shuto[1], Terumi Hayashi[1], and Hiroaki Egawa[2]

[1] *Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kumamoto University*

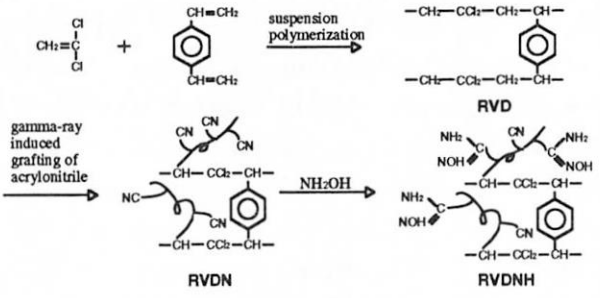
[2] *Kumamoto Institute of Technology*

1. Introduction

In a previous work, we have studied amidoxime resins derived from macroreticular poly(acrylonitrile-*co*-vinylidene chloride-*co*-divinylbenzene) beads, in which vinylidene chloride was adopted as a third comonomer to enhance sedimentation velocities of the resulting amidoxime resins (1). However, this approach was not promising; uranium uptake decreases markedly with an increase in the vinylidene chloride content without an increase in their sedimentation velocities. In this work, amidoxime resins with high sedimentation velocities were developed based on the radiation induced grafting of acrylonitrile to macroreticular beads of poly(vinylidene chloride-*co*-divinylbenzene).

2. Resin Preparation

Scheme 1 shows the preparation of the resins RVDNH. Macroreticular poly(vinylidene chloride-*co*-divinylbenzene) beads (RVDs) were prepared by means of a suspension polymerization technique using 4-methyl-2-pentanone (MIBK) as porogen and benzoyl peroxide (BPO) or azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator. By fixing amount of divinylbenzene at 10 mol% per the monomeric mixtures but by varying amounts of the initiator (BPO or AIBN) as well as of the porogen, RVDs with various porosities were prepared. The copolymer beads RVDs (32 - 60 mesh) were sealed into glass ampoules with an



Scheme 1. Preparation of amidoxime resins by means of amidoximation of precursors obtained by gamma-ray induced grafting of acrylonitrile on macroreticular poly(vinylidene chloride-*co*-divinylbenzene) beads.

excess acrylonitrile-1,4-dioxane mixture (1:1 v/v), and then gamma-ray (Tokai Cobalt-60, total dose 5.78 x 10^5 rad) was irradiated. The resulting gelation products were treated with N,N-dimethylformamide to remove homopolymers from the grafted copolymer beads (RVDNs). The grafted beads RVDNs were amidoximated as described, and resulting RVDNHs were used with and without alkali treatment (1,2).

3. Performances of Resulting Resins

Anion exchange capacities (amounts of introduced amidoxime groups) of the resulting resins (RVDNHs) are shown in Fig. 1 as a function of grafting percents of RVDNs. Uranium uptake with

Facilities and Instruments
Tokai Cobalt 60

Research field
Radiation Chemistry, Synthesis of Polymers

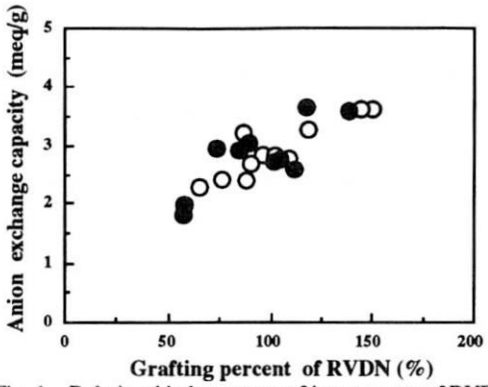


Fig. 1. Relationship between grafting percents of RVDNs and anion exchange capacities of amidoximated resins RVDNHs. Open and filled circles stand for BPO and AIBN as initiator in preparation of RVDs, respectively.

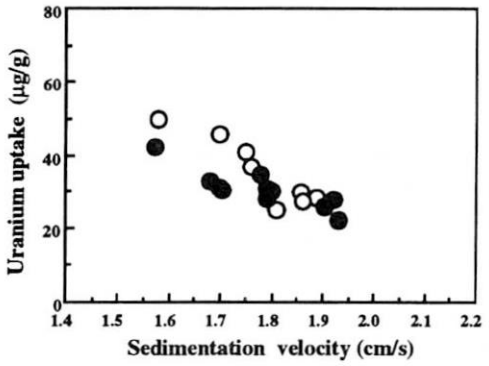


Fig. 3. Relationship between uranium uptake of alkali-treated RVDNHs and sedimentation velocities of untreated RVDNHs. Open and filled circles represent BPO and AIBN as initiator in preparation of RVDs, respectively.

RVDNHs was examined by contacting 20 L of seawater with 0.5 g of RVDNH at 30 °C in a column (i.d. 1 cm, length 30 cm), to which seawater was up-flow supplied at a flow rate of 0.9 L/h. Figure 2 compares the uranium uptake between untreated and alkali-treated RVDNHs. The alkali-treated RVDNHs can effectively take up uranium from seawater but not the untreated ones. The uranium uptake from seawater by the alkali-treated RVDNHs is greater than or comparable to that by the amidoxime resins derived from the poly(acrylonitrile-*co*-vinylidene chloride-*co*-divinylbenzene) beads (1).

Last, we would like to refer to the sedimentation velocities of RVDNHs. The untreated RVDNHs with a diameter of 42 mesh in dry state were selected and were swollen in water. Sinking velocities of the RVDNH particles in deionized water were measured. Figure 3 shows the relationship between the uranium uptake and the sedimentation velocities of RVDNHs. Compared with sedimentation velocities of amidoxime resins derived from the ternary copolymers poly(acrylonitrile-*co*-vinylidene chloride-*co*-divinylbenzene) as well as poly(acrylonitrile-*co*-divinylbenzene (1, 2), RVDNHs exhibited higher sedimentation velocities. Thus, the gamma-ray induced grafting of acrylonitrile to highly porous heavy copolymer beads seems to be one of promising approaches to the development of amidoxime resins having high sedimentation velocities.

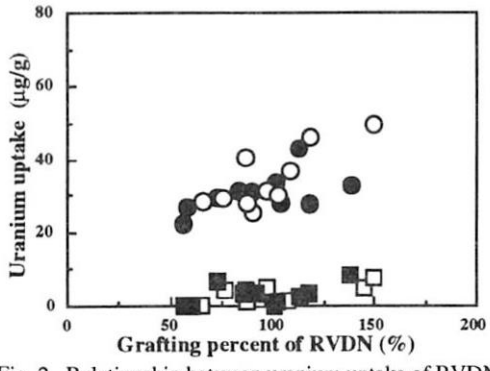


Fig. 2 Relationship between uranium uptake of RVDNHs and grafting percents of RVDNs. Circles and squares stand for alkali-treated and untreated RVDNHs, respectively. Open and filled symbols represent BOO and EBONY as initiator in preparation of RVDs, respectively.

4. Publications

1) N. Kabay, H. Hayashi, A. Jyo, and H. Egawa, "Amidoxime Resins Based on Poly(acrylonitrile-*co*-vinylidene chloride-*co*-divinylbenzene) and Their Behavior in Uptake of Uranium from Sea Water", *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 333-338 (1994).

2) H. Egawa, N. Kabay, A. Jyo, M. Hirono, and T. Shuto, "Development of Amidoxime Resins with High Sedimentation Velocity for Passively Driver Fluidized Bed Adsorbers", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 657-661(1994).

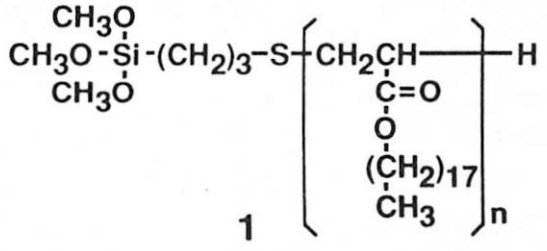
Synthesis of lipid membrane analogues by γ rays-irradiation

γ線重合による脂質膜類似物の合成

研究代表者　平山　忠一　（熊本大学工学部）
研究協力者　伊原　博隆　（　　同　　）
同　　首藤　　健　（　　同　　）
同　　白土　　純　（　　同　　）
同　　田中　英昭　（　　同　　）

1　緒言

脂質二分子膜あるいはその類似機能を有する物質を、カラム分離や膜分離のための固定相として利用し、生体膜に類似した精密分離を達成しようという試みがなされている。そこで脂質二分子膜の機能を固定化するという観点からクシ型ポリマー**1**が合成され、これを固定化した多孔質シリカゲルが分子長や平面性、幾何異性を認識することが確認されている。[1-3] またクシ型ポリマーの立体規則性を利用した分子認識の発現が期待できる。しかしその立体規則性の制御法については未だ明かではない。そこで本研究では、厳密な条件下でγ線照射を行うことにより立体規則性に富んだ重合体を得ることを目的とした。



1

2　実験

2-1　重合用サンプルの調製

スピッツ管中で、ステアリン酸ビニル（500mg）をエタノール 5ml中に入れ温水で溶解させた後、氷水につけ再沈させた。またステアリン酸ビニル（500mg）をベンゼン 5ml中に溶解させた。

2-2　ステアリン酸ビニルのγ線重合

2-1で作製したサンプルに対してγ線を照射した。Co-60γ線（4.1pBq）を用いて照射距離が20cm（2.6×10^2C/kg・hr）、40cm（71C/kg・hr）の位置において室温で照射した。また照射時間を18、24時間と変化させて照射した。照射後のサンプルは減圧濃縮により溶媒を除去した後、少量のクロロホルムに溶解し、多量のメタノールを加えて再沈させた。これをG5ガラスフィルター上に回収し、メタノールで十分洗浄した後、減圧乾燥した。

2-3　重合特性の評価

重合後のステアリン酸ビニルの分子量測定はSECを用いて行った。またDSC測定により相転移挙動を調査した。

3　結果

Table 1にSEC測定により算出した重合度を示した。この結果を見るとエタノール溶液中で重合したもののほうが、ベンゼン溶液中で重合したものよりも重合度が高いことがわかった。重合物のDSCサーモグラムをFig. 1に示した。これよりエタノール溶液中で重合したもののほうが相転移温度（T_c）が高いことがわかった。またDSCサーモグラムのT_c付近における相転移は結晶相－液晶相－等方相によるものであることが偏光顕微鏡観察により確認された。

Table 1 Degree of polymerization of vinyl stearate

No.	n	Solvent	Irradiation time (hr)	Irradiation distance (cm)
1	131	Ethanol	18	20
2	23	Benzen	18	20
3	128	Ethanol	18	40
4	2	Benzen	18	40
5	128	Ethanol	24	20
6	25	Benzen	24	20

研究施設と装置
　コバルト60γ線照射施設（東海）

研究分野
　高分子合成

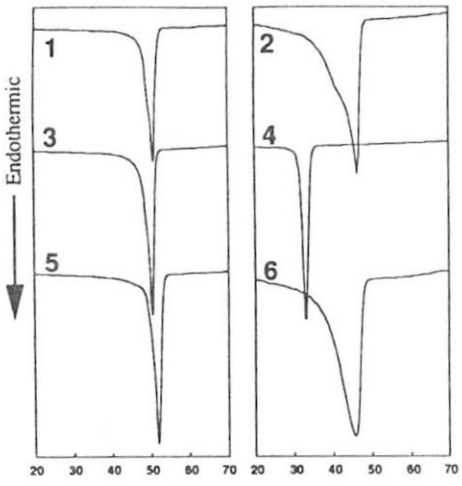
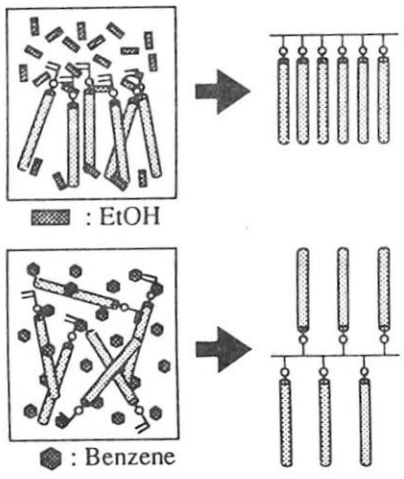


Fig. 1 DSC thermogram of polymer

Table 2 Phase transition temperature (T_c) of polymer

No.	1	2	3	4	5	6
T_c	50.7	46.4	50.4	33.2	51.7	45.3



4　考察

エタノール溶液中においては、アルキル鎖が相分離ドメインを形成したまま重合反応がおこるため、側鎖は同一方向に並び易く重合度が高くなると思われる。これに対して、ベンゼン溶液中ではアルキル鎖は相分離ドメインを形成しないので、シンジオタクチックを含むアタクチックポリマーが形成されているものと考えられる。

5　まとめ及び今後の方針

今回の実験では反応溶媒により重合度の制御が可能であることがわかった。しかしながら、重合物の立体規則性についての詳細な検討には至っていないので、今後様々な条件について実験を行うことが必要であると思われる。

6　参考文献

1) H. Ihara, T. Fukumoto, C. Hirayama, *Anal.Sci.*, **9**, 711 (1993).

2) C. Hirayama, H. Ihara, T. Mukai, *Macromol.*, **25**, 6357 (1992).

3) T. Fukumoto, H. Ihara, S. Sakaki, H. Shosenji, C. Hirayama, *J. Chromatogr.*, **672**, 237 (1994).

Transformation of Organometallic Compounds by Free Radical Species Produced by Gamma-Irradiation

A. Sugimori, T. Iizuka, I. Yamashiro

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Sophia University,

1. Introduction

Gamma-irradiation is a convenient method to produce free radical species. These free radical species can be used for the syntheses of various compounds. In the field of the organic synthesis many useful radiation-induced reactions have been developed. In contrast to the suc-cessful applications, the application of radiation-induced reaction for the transformation of organometallic or inorganic metal complex species is limited.

In addition, comparative studies of the radiation-induced reactions with thermal or photochemical reactions give good information on the reaction mecha-nisms.

We aim at the utilization of the radiolytically produced organic free radical species for the transformation of organometallic species as well the elucidation of the rection mechanisms occurring in the organometallic species.

In the present report, we describe the elucidation of the mechanism of the quenching of the photochemical decomposition of organic substances.

2. Experimental

Gamma-irradiation was carried out in a cobalt-60 facility at JAERI in Takasaki. 2-Propanol solutions of cobaltadithiolene complexes were irradiated at the dose rate of 5.2×10^2 C kg^{-1} for 1, 2, and 3 h

3. Results and Discussion

Elucidation of the mechanism of protection of the photochemical decomposition of a cyanine dye by metalladithiolene complexes was carried out by a comparative study of photochemical and thermal reactions.

The cyanine dyes are widely used for the recording material of CD (compact disk). A crucial problem is the protection of their photochemical decomposition.

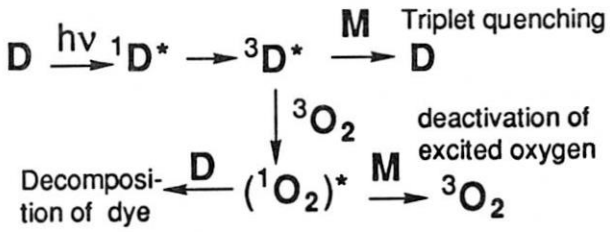
We have developed a class of metalladithiolene complexes (η^5-cyclopentadienyl)(1,2-ethenedithiolato)cobalt(III) complex as efficient quenchers of the photochemical decomposition of a cyanine dye. They inhibits the photo-lysis of the dye at least 10 times more efficiently than the practically used bis(1,2-benzenedithiolato)copper(II).

As to the protection, the following three mechanisms can be conceivable: 1) quenching of electronically excited dye in energy transfer, 2) quenching of singlet oxygen, and 3) inhibition by radical scavenging.

By a kinetical analysis of the photoreaction, the parallel occurrence of the quenching of excited dye (D*) in a triplet state and the quenching of

Facility	Research Field
Co-60 γ-Ray Irradiation Facility	Radiation chemistry

singlet oxygen($^1O_2$).[1]



The radiolytically produced free radical specied may react with metalladithiolene complexes.

In order to decide whether the cobaltadithiolene complexes quenches directly the excited triplet state of benzophenone or they inhibit the succeeding radical reactions, radiolysis and photolysis of 2-propanol solutions of (η^5-cyclopentadienyl)(1,2-ethenedithiolato)-cobalt(III) were compared.

The UV-visible irradiation of a 2-propanol solution of benzophenone gives effectively benzpinacol *via* hydrogen abstraction of the excited benzophenone from 2-propanol. The pinacol formation

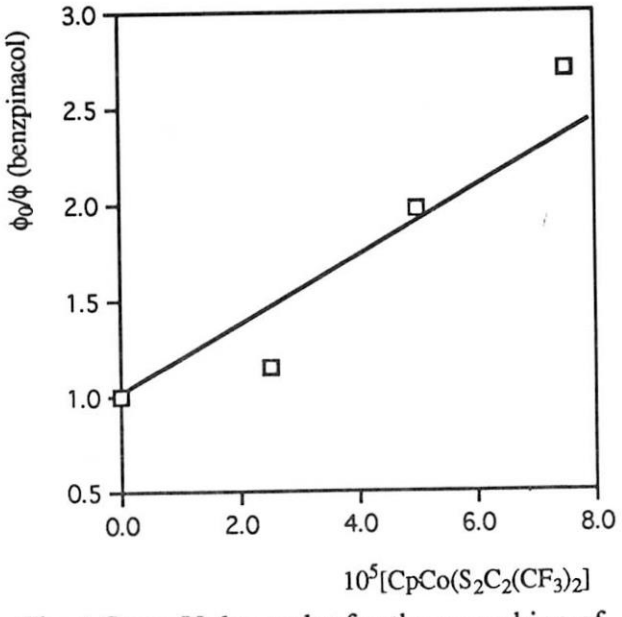


Fig. 1 Stern-Volmer plot for the quenching of benzo-phenone by a cobaltadithiolene complex

was completely inhibited by (η^5-cyclopentadienyl)(1,2-dicyano-1,2-ethenedithiolato)cobalt(III).

A Stern-Volmer analysis (Figure 1) gives 1.8 x 10^4 mol dm^{-3} for $k_q\tau$ (k_q, rate constant for quenching: τ , lifetime of triplet benzophenone). If we assume 1.2 μs for τ , we obtain a very high quenching rate constant (1.5 x 10^{10} mol^{-1} dm^3 s^{-1}). This diffusion controlled rate con-stant indicates the highly efficient quenching by a dithiolene complex.

In the radiolysis of the cobaltadithiolene complexes in 2-propanol where radilolytically formed ketyl radical (1-hydroxylmethylethyl) reacts with cobaltadithiolene complexes. In this case we observed a very rapid disappearance of the cobaltadithiolene and no inhibition of the formation of benzpinacol. This shows that the cobaltadithiolene complexes are labile to free radical species and decompose.

The results clearly indicate that the cobaltadithiolene complexes (M) inhibit the photoreaction of benzophenone *via* triplet energy transfer before excited benzophenone react with 2-propanol.

$^3(PhCOPh)^* + CH_3CH(OH)CH_3$

$2\ \dot{P}hC(OH)Ph \longrightarrow Ph_2C(OH)-C(OH)Ph_2$

$^3(PhCOPh)^* + M \xrightarrow{k_q} PhCOPh$

$\dot{P}hC(OH)Ph + M \rightarrow$ Decomposition of M

4. Publications

M. Shinkai, S. Kitagawa, K. Nanba, T. Iizuka, M. Kajitani, A. Sugimori, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1995, 247.

核物理・計測

総括責任者　中村尚司（東北大学・サイクロトロンRIセンター 教授）

全般的に見て、原研の様々な施設・設備を用いて巾広い内容の共同研究が進められていて、成果も上がりかけている。この分野は超冷中性子、物性、核反応断面積、核構造、検出器、炉物理・動特性、核反応モデルなど非常に巾広く、原研との共同利用研究によって各々の分野での研究が進展していることが分かり、今後さらにその進展・推進をはかるべきであろう。

中には原研の施設・設備の何を使うのかが明記されていない課題もいくつか見受けられる。地味で長く続いているテーマや原研でやる必然性がよく分からないテーマもあるが、原研が大学等に対して開かれ、様々な形での共同研究が推進されることが望ましいので、いろんなテーマの研究を巾広くとり上げることが必要である。

テーマによっては長く研究しているのに、学会発表や原研レポート等のみで学術雑誌への発表がないか少ないものもあるので、速やかに成果の公表が望まれる。

また継続テーマにも拘わらず、成果報告書が添付されていない課題がいくつかあり、これについては評価がきちんとできない。
報告書の提出は義務づけられていると思うので、催促すべきである。

各テーマについてのコメントは個別に別紙に記入したのでそれを参照してほしい。またこの分野全体についての研究の概要と成果の紹介は、余りに分野が広くて概観してのべることは非常に難しく、さし控えたい。

研究課題 ^{192}Pt に於ける時間反転不変性のテスト

Test of Time-reversal invariance in ^{192}Pt

S. Ohya, Y. Yanagihashi, T. Ohtsubo and S. Muto[1]
Department of Physics, Niigata University, Niigata, Ikarashi 2, 950-21, Japan.
[1]National Laboratory for High Energy Physics, 1-1 Oho, Tsukuba-shi, 305 Japan.

If T is violated in a mixed-multipole transition, the phase angle of the mixing ratio would be different from 0 or p. Up to now, to measure this small shift γ-γ correlation and linear polarization techniques have been applied. Since the linear polarization technique does not suffer from the problem of the precession of the intermediate state, it is suitable for measuring the small phase shift. CALTECH group1 measured the angular distributions of the linear polarization of the mixed E2 and M1 gamma-rays for several isotopes by this technique. They used Al block as a scatterer and four NaI(Tl) detectors as analyzers. Therefore, radio-active sources with simple or single decay mode were used. Rikovska et al.2 measured T-reversal invariance using three Ge(Li) detectors (one scatterer and two analyzers) and showed an advantage that the linear polarization of all gamma-rays can be measured at the same time.

Previously, we tried to measure time-reversal invariance by measuring linear-polarization with thin disk-type Ge detectors3 (two 44mm ϕ x 15mm, two 51mm ϕ x 20mm). By this method it is possible to measure the linear polarization with high energy resolution without troubles of coincidence circuits. The values of phase angles of $\sin(\eta+\xi)$ was obtained to be -2.1 (53) x 10^{-3} for the 604-keV gamma transition in ^{192}Pt.

Now we employed more thinner detectors (two 51mm ϕ x 7mm). They were placed at the symmetric positions each other and at the angles of 54.7 and 125.3 degree with respect to the spin direction. The temperature was also monitored by a Ge detector at the angle of 0 or 180 degree with respect to the spin direction. The source of ^{192}IrFe was made by irradiation of dilute (0.2% at.) IrFe alloy by thermal neutrons. The spin of ^{192}Ir was polarized by the strong hyperfine field of 137.3 T and low temperature of 9 mK using a ^{3}He/^{4}He dilution refrigerator. Test experiments were performed by changing the spin polarization direction every an hour with an external magnetic field of 0.2T. High temperature measurements at 4 K were also measured to check the asymmetry of the system. The final value of phase shift from the weighted value is;
$\sin(\eta + \xi) = (1.5 \pm 3.0) \times 10^{-3}$

This value is comparable to the previous experimental result; (-2.1 $\pm$5.3) x 10^{-3} (ref.3). The spurious phase shift x was theoretically estimated to be -0.8 x 10^{-3} for the 604-keV gamma transition9. By subtracting the phase shift, a value of $\sin\eta$ = (2.3 $\pm$ 3.0) x 10^{-3} is obtained. This result is consistent with time reversal invariance in gamma transition.

References

1) F. Boehm, Hyp. Int.43(1988)95 .
2) J. Rikovska, et. al. Hyp. Int. 43(1988)107.
3) S. Ohya et. al. Chin. J. Phys. Vol.32 (1994)1033.

Publications

1) S. Ohya, K. Uesugi and S. Muto, "Test of time-reversal Invariance in gamma transition using ^{192}Ir" Chin. J. Phys. Vol. 32 (1994) 1033-1044.
2) S. Ohya, Y. Yanagihashi, T. Ohtsubo "Test of time-reversal invariance in ^{192}Pt" Talk in " The IV Int. Symp. on Weak and Electromagnetic Interaction in Nuclei" June 12-16,1995, Osaka. to be published.

Facilities and Instruments
JRR-3

Research field
Nuclear Physics

大型HpGe検出器を用いた^{71}Ge内部制動放射スペクトルにおける17keVニュートリノの実験的探索

Experimental Search for a 17-keV Neutrino in the Internal Bremsstrahlung Spectrum of ^{71}Ge using a Large-Size HpGe Detector

T. Horiguchi, Y. S. Lee, M. Kobayashi, T. Hukutome and H. Inoue
Department of Physics, Faculty of Science, Hiroshima University

1. Introduction

The search for a heavy neutrino has been the subject of experimental investigation ever since evidence of a 17-keV neutrino with mixing fraction of (2-3)% was first claimed from the measurement of the β spectrum of tritium by Simpson in 1985. There are two kinds of experimental methods to search for a 17-keV neutrino: One is to measure electrons from β decay of ^{3}H, ^{14}C, ^{35}S and ^{63}Ni by using magnetic spectrometers. The other is to measure photons emitted as the internal bremsstrahlung accompanying the electron-capture decay (IBEC) of ^{55}Fe, ^{71}Ge and ^{125}I by using Ge spectrometers. Zlimen et al. investigated the IBEC spectrum of ^{71}Ge and reported evidence of a 17-keV neutrino with mixing fraction of (1.6±0.8)% at a 95% confidence level in 1991. However, a recent negative result by DiGregorio et al. in 1993 indicates the upper limit of mixing fraction of 0.5% (95% C.L.) from IBEC measurement for the same decay. Thus, there are some contradictions for both results, and the results are not conclusive yet.

2. Experiment

We carried out the identification experiment of the 17-keV neutrino in the IBEC spectrum of ^{71}Ge. The ^{71}Ge ($T_{1/2}$=11.7 d) source was produced with ^{70}Ge(n,γ)^{71}Ge reaction by irradiating a Ge-crystal of natural abundance (99.9999% purity) with thermal neutrons. The Ge-crystal of about 70 mg was irradiated for 72 hours with neutron flux of 1x10^{14} n/cm^{2}sec from JRR-3 reactor at JAERI, and the source strength of ^{71}Ge was about 6.5 GBq just after the irradiation. The spectrometer system of this experiment consists of a large-size coaxial-type HpGe detector (294 cm^3) with ultra-low background specification, an ORTEC 672 amplifier with pileup rejection circuit, an 8k AD converter, and a multichannel analyzer. The measured IBEC spectrum of ^{71}Ge is shown in Fig.1.

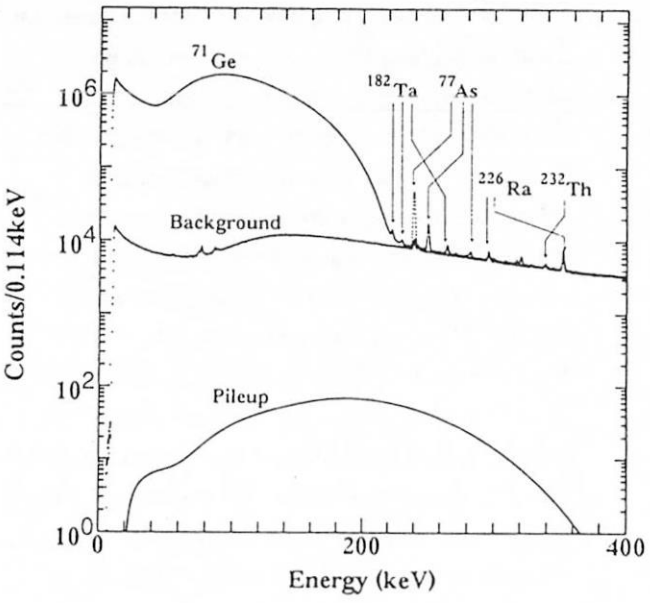


Fig.1 The total raw IBEC spectrum of ^{71}Ge and the total background and pileup spectra.

One of the difficulties in this experiment is to attain a high precision in the analysis of the measured IBEC spectrum, namely, the IBEC measurement must be performed in compromise with statistical uncertainty and the systematic one. For this purpose, the efficiency and the response function of the HpGe detector were carefully investigated by using ^{75}Se source and single gamma-ray sources of ^{170}Tm(84keV), ^{141}Ce(145keV), ^{114m}In(190keV), ^{51}Cr(320keV) and ^{198}Au(412keV), respectively. All of these sources were also produced by the irradiation in JRR-3 reactor. The typical single gamma-ray spectra are shown in Fig.2.

Facilities and Instruments
JRR-3 Reactor, Irradiation hole HR-1

Research field
Nuclear Physics, Gamma-ray spectrometry

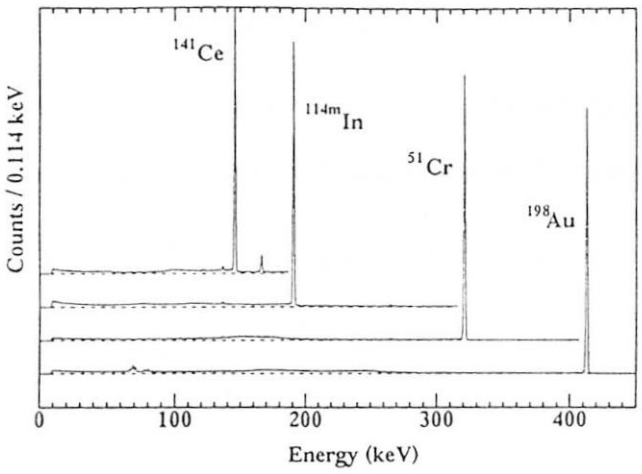


Fig.2 Typical single gamma-ray spectra of ^{141}Ce, ^{114m}In, ^{51}Cr and ^{198}Au. Each spectrum was normalized with the height of the full-energy peak. The dashed lines mean a base line of zero.

3. Analyses and Results

In this study, to search for a heavy neutrino in the 10-20 keV mass range, the comparison between the theoretical IBEC spectrum and the measured IBEC one was performed by means of the χ^2 analysis method. From the reduced-χ^2 value obtained by the χ^2 test, the possibility of the 17-keV neutrino can be excluded at 99.9% confidence level in this study. Moreover, the mixing fraction of the 17-keV neutrino was found to be less than 0.6% at 95% confidence level. Figure 3 shows the ratio of the experimental spectrum to the theoretical one with mixing fraction $\sin^2\theta$=0%. Open circles in the figure show the ratios and the broken line also shows the ratio of the theoretical spectrum with the mixing fraction $\sin^2\theta$=0.6% to the theoretical one with $\sin^2\theta$=0% for the neutrino mass m=17 keV. From this figure, it is obvious that there is no evidence for the 17-keV neutrino.

4. Conclusions

We have performed the search for the 17-keV neutrino in the IBEC spectrum of ^{71}Ge. Special consideration was taken to get the well-reproducing response function, the accurate peak-detection efficiency and the appropriate counting condition in which the pileup effect can be almost negligible. All these made it possible to compare the experimental spectrum with the theoretical one without using any shape factor or smooth function.

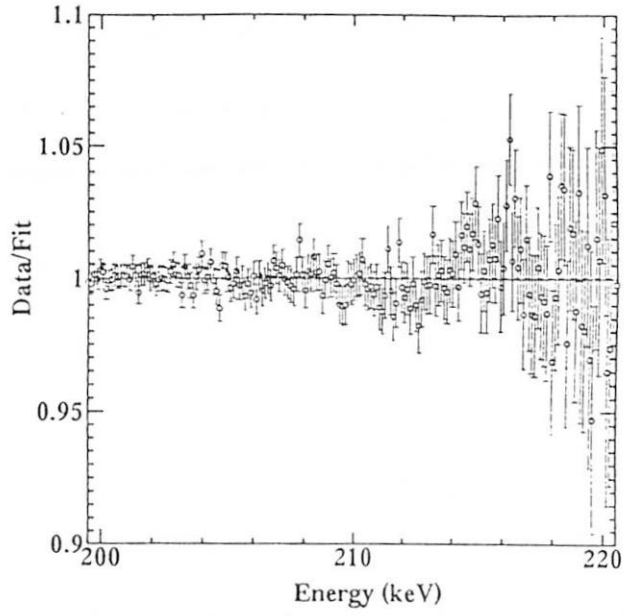


Fig.3 Open circles show the ratios of experimental data to the best theoretical fit with m=17 keV and $\sin^2\theta$=0%. The dashed line corresponds to the ratio of the theoretical fit with $\sin^2\theta$=0.6% to the theoretical fit with $\sin^2\theta$=0% at m=17 keV.

In conclusion, we excluded the possibility of the 17-keV neutrino with mixing fraction (1.6±0.8)% obtained by Zlimen et al. at 99.9% confidence level. This result is in agreement with the result by DiGregorio et al. Our upper limit for the mixing fraction of the 17-keV neutrino was estimated to be 0.6% at 95% confidence level with Q=(232.65 +0.34 -0.24) keV.

5. Publications

1) Young-Seok Lee, "Search for a 17-keV Neutrino in the Internal Bremsstrahlung Spectrum of ^{71}Ge using a large-size HpGe Detector." Doctoral thesis, Faculty of Science, Hiroshima University, January, 1995.

2) Y. S. Lee, T. Hukutome, M. Kobayashi, T. Horiguchi and H. Inoue, "Coincidence-summing Correction for Efficiencies of a Large-size HpGe Detector at Close Geometries Related to a Search for a 17-keV Neutrino." Journal of Science of the Hiroshima University, Series A, Vol.59, No.1, pp1-22, March 1995.

3) Y. S. Lee, M. Kobayashi, T. Hukutome, T. Horiguchi and H. Inoue, "Experimental search for a 17-keV neutrino in the internal bremsstrahlung spectrum of ^{71}Ge." Physical Review C51, No.5 (1995) pp.2770-2777.

Ir-192内部標準法による核ガンマ線エネルギーの再評価(III)

Re-evaluation of Gamma-ray Energy by the Use of 192-Ir as an Internal-Reference Standard (III)

T. Kishikawa, J. Uemura, Faculty of Engineering, Kumamoto University

INTRODUCTION

Goal of the research is to develope a new energy calibration method to perform precise measurement of photon energy by gamma-ray spectrometry. Here, we regard reference standard energies to be those of photon of radioactive isotopes measured basing on a laser wavelength of ^{86}Kr (606 nm) together with energy-wavelength conversion factor $E\lambda$ = 1.239 842 44 x 10^{-6} eV m ± 0.03 ppm (CODATA 1986). As such the reference standard we use ^{192}Ir isotope. Present status of photon energy values has been examined for the nuclear-decay gamma-rays, the nuclear excitation gamma-rays and the mesonic-atom X-rays. In the present study, we developped a method of system calibration, which should be performed prior to the energy calibration.

RESEARCH OUTLINE

The key model for the new energy calibration is the instrument function. Several types of instrument functions have been proposed. The concept of instrument function is as follows: the function generated by photoelectric effect in a detector, is a transmission function of an input photon signal function to an output signal shape function on a display of a pulse height analyzer. Fluctuation of the charge-carriers (electron-hole pair) creation generates the normal distribution (ND). The centroid (x_C) of the ND folded in the instrument function is the position correspond to the incident photon energy, instead of an apparent maximum position of the photopeak shape. The random escape probability density distribution caused by an escape of charge carriers by trapping (which is the main origin of distortion of the photopeak shape from the normal distribution) was formulated.

Based on the instrument function we develope new energy calibration method. A method of system calibration has been developed in the last two years.

RESULTS

A concept of the system calibration has been introduced in energy calibration procedure. A PHA system is calibrated by the use of a precision pulsar. Because of centroids of normal distribution of both the charge-carrier fluctuation and the electronic noise are identical, the centroid can be subjected for the system calibration. The centroid is proportional to photon energy, as well as to the pulsar amplitude. The system calibration has been established by introducing non-proportionality collection quantity. For the functional representation of the quantity, a smooth spline function is applied.

The performance is based on the convolution nature of the ND (source) and the ND (electronic noise) giving the ND (compound) with identical centroids:

$$x_{C,\,comp} = x_{C,\,source} = x_{C,\,electronic\ noise}\,. \tag{1}$$

For interpolation of the system calibration curve we applied the smooth spline function. As a measure of smoothing we introduced the smoothing evaluation function:

$$\sigma(g) = \sum_{i=1}^{n} w_i\,[f(x_i) - y_i]^2 + g \int_1^n [f^{(m)}(x)]^2\,dx, \tag{2}$$

where g ($0 \le g < \infty$) is the smoothing parameter. The optimum value of g can be obtained based on criterion

Facilities and Instruments:
JRR-3 Pneumatic Tube

Research Field:
Nuclear Spectrometry, Activation Analysis

for fitting, named trend $R(g)$:

$$R(g) = \sum_{k=2}^{n} \{y_{k+1} - f(x_{k+1}, g)\} \{y_k - f(x_k, g)\}. \quad (3)$$

Typical example of the trend curves for the gamma-ray analyzer is shown in Fig. 1. From the minimum position we obtain the optimum smoothing parameter.

CONCLUDING REMARKS

It is worth noting that Dr. J.M. Los Arcos of Metrologia de Radiaciones, Tecnologia, CIEMAT - INSTITUTO DE INVESTIGACION BASICA, the coordinator of Working Group Meeting 'Beta-particle and gamma-ray spectrometry' of International Committee for Radionuclide Metrology (ICRM), has proposed new international cooperation action project: "LINE SHAPE RESPONSE FUNCTIONS WITH PHYSICALLY MEANINGFUL BASES" in Agenda 3: New Proposals of the Working Group Meeting at the business meeting of the ICRM'95. The proposal has been based on the generic prospect of the instrument function derived by the authors [1, 7-8].

Presentations and Publications:

1) T. Kishikawa et al., Gamma-ray spectrometry with a Ge detector: an importance of instrument function on a new energy calibration method, Nucl. Instrum. and Meth. A353 (1994) 285-290.

2) Kishikawa et al., Symp. on Radiation Mesurement and Applications (Michigan, May 1994).

3) Kishikawa, 38th Symp. on Radiochemistry (Shizuoka, Sept. 1994).

4) Kishikawa, Fall Meeting of the At. Energy Soc. of Japan (Sapporo, Sept. 1994).

5) T. Kishikawa, C. Yonezawa, H. Matsue and H. Sawahata, System calibration for photon spectrometers, The 9th Workshop on Radiation Detectors and Their Uses (Tsukuba, January 1995).

6) T. Kishikawa, C. Yonezawa, H. Matsue and H. Sawahata, System calibration for photon spectrometers, in Radiation Detectors and Their Uses, Nat. Lab. for High Energy Phys. (1995) (in press).

7) T. Kishikawa, C. Yonezawa, H. Matsue Y. Ito and H. Sawahata, Effect of bremsstrahlung and Compton-electron summing on Ge-detector photopeak line shapes, ICRM'95 Int'l. Symp. on Radionuclide Metrology and its Applications (Paris, May 1995).

8) T. Kishikawa, C. Yonezawa, H. Matsue Y. Ito and H. Sawahata, Effect of bremsstrahlung and Compton-electron induced summing on Ge-detector photopeak shapes, Nucl. Instr. and Meth. A, (in press).

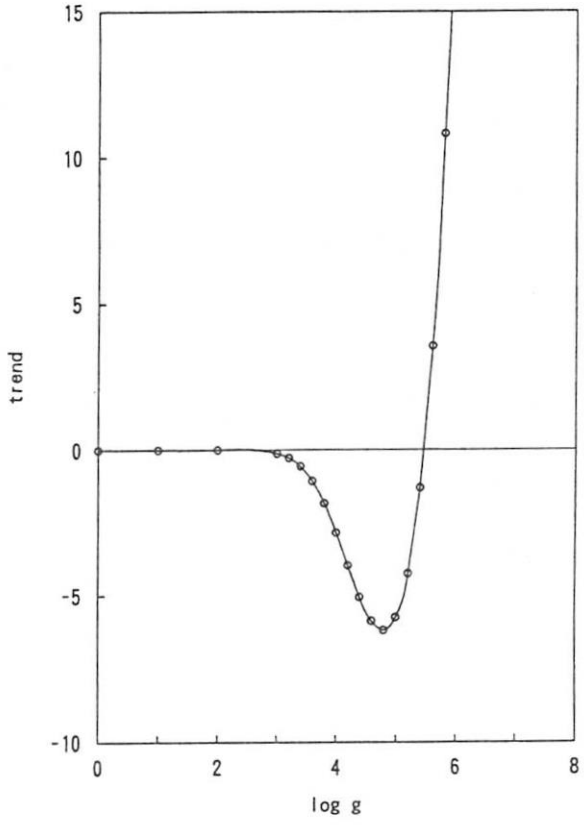


Fig. 1.

放射線固体物理

総括責任者　蔵元英一（九州大学・応用力学研究所　教授）

このグループには７つの研究課題が含まれており、半導体、イオン結晶、酸化物高温超伝導体、金属間化合物、鉄合金と対象となる固体は様々な種類に及んでいる。また、物性研究のみならず、素粒子分野の検出器の開発や、岩石の年代測定まで含まれており、研究者の層の厚さがうかがい知れる。

「シリコン中の水素・酸素・原子空孔複合体の形成過程」においては、半導体デバイスの分野において実用上も最近問題となっている水素の挙動を中心に研究が行われている。水素に関連したシリコン中の電気的に活性な欠陥として、Ｄ欠陥と呼ばれる浅いドナー準位を持つ欠陥が知られている。本グループが光吸収法により調べた結果、吸収スペクトルは３つのグループに分けられ、これらの３種類の浅いドナー準位間の電子遷移によって吸収が起きているという結論に達している。これは非常に興味ある結果であり、具体的な構造など今後の研究が楽しみである。

「低次元物質の放射線損傷」の研究はアルキルアンモニウムカドミウムクロライドという物質について低温でγ線照射ESR測定を行ったところ Cl_2^-センターが見つかった。この他にも不純物に関係した吸収が観測されているが、構造の次元の違いを明確に反映するところまでには至っていない。さらに今後の研究が望まれる。また、報告書はもう少し詳しく書く方が良い。

「neutron transmutation doped germaniumに関する研究」は他の研究と目的が異なり、素粒子物理学における重要課題の一つである宇宙の暗黒物質の候補の中で有力視されている粒子ニュートラリーノに対するゲルマニウムを利用した検出器（サーミスタ）の開発である。熱中性子を照射して試料に均一に核変換生成不純物を導入し溶解不純物添加の場合に比べ数倍から数十倍程度の感度を持つサーミスタの作成に成功している。今後、熱中性子照射量の変化によりサーミスタ感度の最適化が待たれる。

「Ni_3Alおよびステンレス鋼粒界の水素とボロン偏析の研究」は典型的材料開発研究であり、Ni_3Alの欠点である室温付近での粒界割れが、ボロン添加により飛躍的に改善されることの原因の追求を目的としている。方法が非常にユニークであり、Ｂ添加材を熱中性子で照射してα粒子を放出させα線トラック法にてＢの存在場所を主として粒界であることを突き止めている。今後このＢが水素脆性とどのような関わりを持っているかという問題の核心に迫ることが期待される。

「石英中の酸素空格子を用いたＥＳＲ年代測定の基礎研究」は、照射で導入さ

れることが知られているE'$_1$センターの強度から火山性火崗岩の年代が測定できる可能性を追求している。自然界の照射条件と実験における照射条件を考慮に入れてかなり難しい推定が要求されていると思われるが、細かい実験の積み重ねにより次第に目標に近づきつつある。今後さらに研究を続ける事が望まれる。

「鉄合金中の照射欠陥の回復過程の研究」は原子炉や将来の核融合炉のような照射環境下で使用される構造材料の照射効果の基礎研究である。高純度鉄に低温照射した後、低温で陽電子消滅寿命測定を行い原子空孔の移動温度を決定している。各種合金元素を添加することにより原子空孔の移動温度の上昇が観測された。このような情報を積み上げて行くことにより高温重照射下の挙動を理解する基礎が確立していくものと考えられる。今後、実用鋼との関係をつなぐ努力が残されている。

「酸化物超伝導材料の中性子およびイオン照射効果」は報告書が未提出である。

総じて種々の分野において有意義な照射研究が行われていると言える。今後さらに一層の研究の進展が望まれる。一部に報告書の不備が見られるが今後改善すべき点である。

シリコン中の水素・酸素・原子空孔複合体の形成過程

Formation of Hydrogen-Oxygen-Vacancy Complexes in Silicon

東北大学　金属材料研究所　　畠山英樹，末澤正志

1. はじめに

水素は半導体のデバイス製作過程および結晶成長の段階で用いられる様々な溶液や雰囲気中に含まれているので、容易に結晶中に侵入する。従って結晶中の水素の振る舞いは、酸素や炭素などの不純物とともに古くから研究されてきた。特にシリコン中の水素については良く調べられ、1980年代になると孤立水素原子の性質（原子配置、荷電状態）、拡散、他の不純物や欠陥との相互作用など様々な研究がなされ、ある程度の理解が得られるようになった。水素と他の不純物や欠陥との相互作用の内、欠陥の電気的活性を奪うパッシベーションに関しては多くの研究があり、浅い不純物に関してはすでにそのメカニズムが解明されている。一方、水素に関連した電気的に活性な欠陥についてはいくつかの報告があるものの、その構造も含めてまだ分からないことが多い。デバイス技術が進むにつれ、これらの欠陥が結晶の性質に与える影響はより重要になってくると思われる。

水素に関連したシリコン中の電気的に活性な欠陥として、D欠陥と呼ばれる浅いドナー準位を持つ欠陥がある。これは水素をドープしたCZ-シリコンを電子線照射し、低温アニールすることで生成される。本研究は、このD欠陥が形成される過程を詳しく調べ、それを解析して欠陥の構成を明らかにしようとするものである。

2. 実験

実験では、等時アニール（25℃間隔、30分間）によるD欠陥及び照射欠陥の濃度の変化を光吸収法で調べた。チョクラルスキー法で育成され、リンを～5×10^{15}cm^{-3}ドープしたシリコン単結晶から大きさ 10×6.4×3.2mm の試料を切り出した。HNO_3とHFを5:1の割合で混合した溶液で40℃、2分間のエッチングをした後、試料を水素ガスとともに石英管に封入し、1200℃で2時間アニールした（H_2圧力1.0気圧）。アニール後氷水中へ急冷することで、～6×10^{15}cm^{-3}の水素をドープした。そして、3MeVの電子線を試料を室温に保ち$(1\sim4)\times10^{16}$cm^{-2}照射した。アニールは、300℃以下は空気中で、それ以上はアルゴン雰囲気中で行った。

光吸収測定にはフーリエ変換赤外分光器（JEOL-J100）及び、連続フロー型クライオスタットを用いた。測定温度は6K、分解能は1.0cm^{-1}である。測定はシングルビーム法で行い、フローティングゾーン法で育成された高純度シリコン（P型, ρ=2000 Ω・cm）の吸収を差し引いて求めた。

3. 結果と考察

まず、電子線照射量と生成されるD欠陥の濃度の関係をみるために、照射量が1×10^{16}、2×10^{16}、4×10^{16}cm^{-2}の3つの試料について200～600℃でアニールし、D欠陥濃度がどのように変化するかを調べた。観測された吸収スペクトルは3つのグループに分けられ、吸収ピーク間のエネルギー差（ΔE）は有効質量理論（EMT）で良く近似できることから、これらは3種類の浅いドナー（D_1、D_2、D_3）の電子遷移による吸収と考えられる。

表1　遠赤外吸収線の位置とイオン化エネルギーE_I

	D_1	D_2	D_3	EMT
$1s\rightarrow2p_0$	249.74	204.42	198.75	159.4[cm^{-1}]
$1s\rightarrow2p_\pm$	291.68	246.85	241.06	200.6[cm^{-1}]
ΔE	5.20	5.26	5.25	5.11 [meV]
E_I	42.6	37.0	36.3	31.3 [meV]

JEOL-J100　　フーリエ変換赤外分光光度計　　結晶欠陥物理学

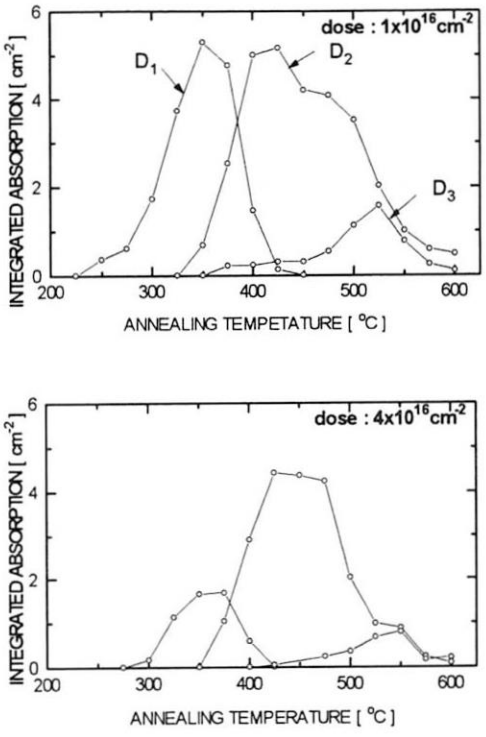


Fig.1

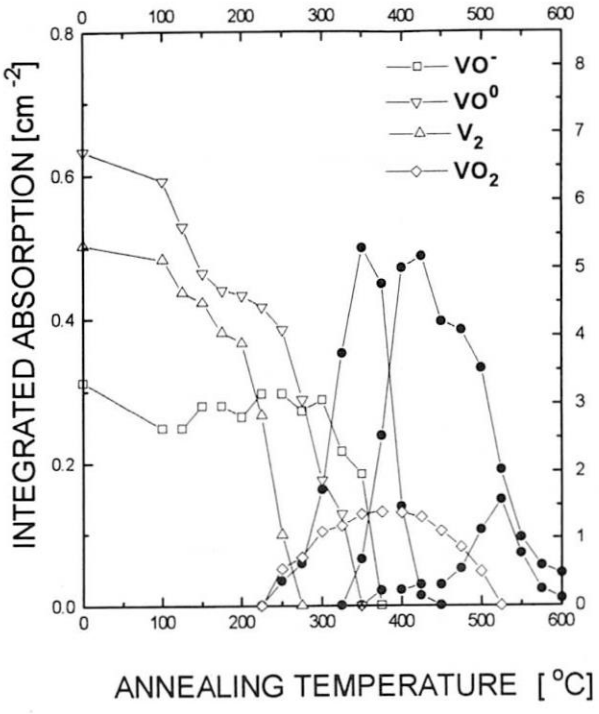


Fig.2

各D欠陥の $1s \rightarrow 2p_{\pm}$ に対応する吸収スペクトルの等時アニールによる強度変化を示したのがFig.1である（$2\times10^{16}cm^{-2}$ 照射した試料は $1\times10^{16}cm^{-2}$ 照射した試料とほとんど同じ結果であった)。3つの試料とも、D_1 は275～425℃、D_2 は350～550℃、D_3 は425～575℃で生成および消滅した。各吸収強度の最大値も $4\times10^{16}cm^{-2}$ 照射した試料の D_1 によるもの以外は、ほとんど変わらなかった。これはアクセプター(おそらく VO_2）に電子を取られたためで、この試料でも他と同程度の D_1 が形成されていると考えられる。この結果からD欠陥はすでに 1×10^{16} cm^{-2} の照射で飽和していると思われる。

次に $4\times10^{16}cm^{-2}$ 照射した試料を用いて、照射欠陥の等時アニールによる回復を調べた。これはD欠陥が水素と酸素と原子空孔を含むと思われることから、D欠陥の形成を考える上で照射欠陥の振る舞いを知る必要があるためである。Fig.2に測定結果を示した。回復の様子を見るため、グラフのいくつかは拡大してある。水素がドープされたことによるアニール温度の変化はみられなかった。V_2 と VO^0 の100～200℃にある回復ステージは、それらが急冷により形成された欠陥に捕らえられたためであると思われる。D欠陥との関連を見るため、1×10^{16} cm^{-2} 照射した試料でのD欠陥の吸収を併せて示した。VO^0 や VO^- が減少し始めるにつれ、D_1 が増加し始め、VO^0 や VO^- が消滅する頃 D_1 が最大になる。この温度領域では格子間酸素は動けないので、VOの拡散が D_1 生成に関与していると思われる。

4. まとめ

我々は水素をドープしたCZ-シリコンを電子線照射し、300～550℃のアニールで形成される電気的に活性な複合体を光吸収法で測定した。この複合体の形成には水素と酸素と原子空孔が不可欠であり、その生成される過程は、酸素原子のクラスターである熱ドナーと似たものであった。複合体を構成する不純物や欠陥の種類を同定する為には、等温アニールによる形成過程のより詳しい追跡が必要である。

Radiation Effects in Low Dimensional Materials

低次元性物質の放射線損傷

T.Kamikawa and Y.Yoshinari

Faculty of Science, Yamagata University

Alkylammonium cadmium chlorides $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2CdCl_4$ are known as low dimensional ionic crystals. Since 1993 we have studied radiation effects in these crystals(n=1) using ESR method. In the study Cl_2^- center was observed in gamma irradiated crystals at 77K which is similar to Cl_2^-(V_k) centers produced in alkali chloride crystals and its ESR parameters were determined. When the irradiated crystal was heated up to 150K the Cl_2^- centers disappeared and different ESR signals were detected. The defects disappeared at 270K and are thought to be made by decompo sition of alkylammonium ions.

In 1994 the similar study was made on the n=3 crystals. Higher n is expected to enhance the effect of low dimensionality. The used crystal was prepared from aqeous solution. Gamma irradiation was carried out at 77K. In ESR spectra measured at 77K the Cl_2^- centers were observed as in the case of the n=1 crystal. In addition to Cl_2^- centers a signal from alkylammonium ions was observed, which appeared in the n=1 crystal only at higher temperatures. Furthermore, a signal composed of six lines was also observed. It was stable up to room temperature and identified to be Mn impurity.

In present study, particular dimensionality effect was not detected. A new feature observed in the n=3 crys tal is presence of hydrogen related defect at 77K. This may be connected to the energy relaxation of excited crystals.

Facilities and Instruments

Gamma irradiation facility

Research field

Radiation effect

Neutron Transmutation Doped Germanium に関する研究

A Study of Neutron Transmutation Doped Germanium

蓑輪　眞，大谷　航，伊藤　寛，西垣圭二，渡辺隆行
東京大学大学院理学系研究科物理学専攻
大塚洋一
東京大学低温センター

1　研究の目的

宇宙物理学および素粒子物理学における極めて重要な問題の一つとされている宇宙の暗黒物質は、全く未知の素粒子から成り立っているという考えが広く支持されている。そうした未知の素粒子の候補の中で有力視されているのが超対称性理論と呼ばれる素粒子の標準理論の枠を越えた理論のなかで存在が予言されている粒子ニュートラリーノである。

我々のまわりにも相当な量のニュートラリーノが存在しているはずであり、通常の物質を構成する原子核と弾性散乱を起こし物質に微小なエネルギーを付与するものと思われる。我々はこの反応を利用しニュートラリーノを直接検出するためにボロメータという極低温熱量計型放射線検出器を開発している。

ボロメータは吸収体とそれに取り付けられた抵抗温度計（サーミスタ）から成り立っている。放射線が吸収体を構成する原子核と相互作用することで吸収体の温度がわずかながら上昇し、その温度上昇をサーミスタにより電気信号に変換するというのがボロメータの基本的な原理である。吸収体となる物質は絶縁体や超伝導体の中から比較的自由に選択でき、その比熱をできるだけ小さくするため 10mK 程度の極低温まで冷却して使用する。我々はニュートラリーノと吸収体を構成する原子核との弾性散乱による微小な反跳エネルギー（~10keV）をこのボロメータを用いて検出することを計画している。ボロメータは既存の検出器とは異なりフォノンを励起する検出器であり低エネルギーしきい値を実現できるためニュートラリーノ探索には理想的な検出器であると言える。

我々は吸収体一個の質量 30g 程度のものを数十個並列に用い合計 1kg の質量のボロメータを作る予定である。このためには高感度なサーミスタが大量に必要となる。このサーミスタをゲルマニウムに熱中性子を照射して作ろうというのがこの研究の目的である。

2　Neutron Transmutation Doping

我々はこれまで純粋なゲルマニウムにアンチモン（n 型不純物）を溶かし込み、銅（p 型不純物）で適度に補償したサーミスタ（大きさは 1.5 × 1.5 × 1.0 mm^3）を使用してきた。純粋なゲルマニウムは極低温では絶縁体となってしまいサーミスタにはならないが、適度に不純物を添加することで極低温でも感度のよいサーミスタとして使用することができるようになる。さらに添加する不純物の量を制御することでサーミスタとしての感度を最適化することができる。しかし、この方法はあまり再現性がなく、また幾つかの製作上の困難を伴う。また、感度の点から言っても十分とは言えない。ゲルマニウム中の不

Facility: JRR-3

Research Field: Particle Physics

純物分布があまり一様でないことが原因の一つではないかと考えられる。

そこで純粋なゲルマニウムに不純物を添加する方法として従来の方法とは別に NTD(Neutron Transmutation Doping) 法を採用した。

天然に存在するゲルマニウムには質量数の異なる5種類の安定同位体、^{70}Ge、^{72}Ge、^{73}Ge、^{74}Ge、^{76}Ge が一定の割合で混ざっている。これらの原子核のうち^{70}Ge、^{74}Ge、^{76}Ge は熱中性子を捕獲すると不安定核になり、それぞれに固有の半減期で崩壊する。最初のものは不安定な^{71}Ge になり、軌道電子捕獲により原子番号が一つ減少し安定な^{71}Ga となる。これはゲルマニウムのなかではアクセプターであるp型の不純物となる。また後二者は、ともにベータ崩壊をして原子番号の大きな核^{75}As、^{77}Se にそれぞれ転換され、ドナーであるn型の不純物となる。このうちいちばん半減期の長いものでも 11.2 日なので照射後数カ月放置すれば放射能はほとんどなくなる。

最終的にできる不純物の量は照射量に比例するが、もともとの同位体存在の比率と熱中性子捕獲の断面積からドナーとアクセプターの補償比は一定で 0.32 になる。また、不純物を溶かし込む方法に比べて不純物濃度がたいへん一様にできる。したがってサンプルのどこを使ってもほとんど同じ特性のサーミスタが得られることになりたいへん都合がよい。これは不純物を溶かし込む方法では得られない特徴である。

3 製作とその結果

我々は JRR-3 において高純度ゲルマニウム (常温での抵抗率は 50 Ωcm 以上) に対し熱中性子の照射を行なった。石英管に封入した硝酸コバルトにも同時に熱中性子を照射し、照射後生成した^{60}Co の量を測定することで照射量をモニターした。これまでに $(1.76 \sim 5.50) \times 10^{18}$ neutrons cm^{-2}の範囲で 6 種類の照射を行なった。この照射量に対応するゲルマニウム中のキャリア濃度は $(3.52 \sim 11.0) \times 10^{16}$cm^{-3} である。6 種類のサンプルのうち 4 種類についてサーミスタとしての特性を調べたところ、そのうち 2 種類のサンプルはサーミスタとして最適の感度を持っており、先述の溶融不純物添加によるサーミスタに比べ数倍から 10 倍程度の感度を持っていることがわかった。また照射量が同じサーミスタはほとんど同じ特性を持っているという結果も得られた。

この NTD 法による高感度なゲルマニウムサーミスタを使用すれば、ボロメータのしきい値をかなり下げることができるはずで、吸収体の質量を 30g 程度にすることは十分可能であると思われる。また同一特性を持ったサーミスタを大量に作ることができたのでボロメータの並列使用も可能であろう。今後熱中性子の照射量を変えることでサーミスタの感度をさらに最適化したいと考えている。

B 添加した Ni_3Al の中性子照射による α 線トラック法

研究代表者　森 実　（東京大学生産技術研究所）
研究協力者　斉藤 秀雄　（東京大学生産技術研究所）
片野 元　（東京大学大学院生）
岡田 貴弘　（東京大学大学院生）
宮本 剛　（東京大学大学院生）

緒言

Ni_3Al は $L1_2$ 型の結晶構造を持つ金属間化合物で，優れた高温強度特性を有しているが，室温付近で粒界割れしやすいという欠点があり，長い間研究の対象とならなかった．ところが近年，Ni 過剰の非化学量論組成において，0.1wt% 程度の微量のボロン元素添加により室温での延性が飛躍的に改善されることが解かり[1]，実用材料として俄かに注目されることとなった．一般に金属材料の脆化現象には結晶中に含まれている水素が関係しており，金属間化合物においても集積した水素により粒界割れ等の現象が起こるものと考えられる．ボロン添加による脆性改善は，粒界に偏析したボロンが水素との何らかの相互作用によって水素脆性を妨げているために起こると考えられる．

α 線トラック法は核反応によって生じた α 線を硝酸セルロースなどのフィルムで受け，フィルム面に生じた痕跡をアルカリ・エッチングによって拡大して観察する方法である[2]．熱中性子を吸収したボロン 10 は次の反応によって α 線を放射する．

$$^{10}B + {}^{1}n \rightarrow {}^{7}Li + {}^{4}\alpha + 2.78\ MeV$$

ボロン 10 の中性子捕獲断面積は非常に大きいので共存元素の影響が無視でき，検出感度が高いというメリットがある．

α 線トラック法による Ni_3Al 中におけるボロンの分布については既に T. L. Lin[3] らによって行なわれている．彼らは特殊な熱処理条件を施すことによって結晶粒界にボロンを偏析させることができると示している．本研究では同様の条件を実現することによって結晶粒界にボロンを偏析させる．このボロンが水素脆化とどのように関わってくるのか検討するために，ボロンの分布を調べる，さらに水素の挙動を追跡し，これらを比較する．

実験方法

プラズマジェット溶解炉で ボロン添加したボタン状の Ni_3Al を作成した．ボロン添加には，Al - 3.9wt%B 合金を用いた．ボタン状試料を 1mm 程度の厚さにスライスして，さらに片面の表面積が 1 cm^2 程度になるように成型した．種々の温度条件で熱処理を施した後，機械研磨して片面を鏡面とした．酢酸メチルを接着剤として硝酸セルロースフィルムを研磨面に貼付した．原子力研究所の原子炉（JRR - 4）で気送管を用いて中性子照射を 1 分間行ないボロンを放射化した．放射線量が低下するまで一日間放置した後に，試料に貼り付けたフィルムを剥がした．このフィルムを 40℃ に加熱しておいた 6N - NaOH aq 300 cc の中に浸して 5 分間エッチングした．このあと十分に水洗した．フィルムが乾燥してから光学顕微鏡で観察した．

原子炉での中性子照射は試料が苛酷な環境におかれるため，これまでの研究では試料とフィルムとの接着性の向上を図ってきた．

結果

エッチングによって拡大した痕跡を光学顕微鏡で

観察したものを写真に示す．写真は暗視野で撮影したもので白い点がエッチピットを示している．B(n，α)Liによって発生するα線の運動エネルギーは1.47 MeVであり，試料表面より発生したものだけがフィルムに痕跡として捉えられると考えてよい．従って写真中では研磨面についてボロンの二次元分布が示されていることになる．この写真より10～数十μmのオーダーでボロンが不均一に分布していることが解かる．このオーダーは試料の結晶粒径に一致しており．このことは結晶中にボロンが優先的に入り込める部位があり，それが結晶粒界であることを強く示唆している．しかしながら粒内にも相当量のボロンが分布していることが観察される．

熱処理温度の違いによるボロンの分布の差は今のところ認められていない．

考察

本実験ではNi_3Alが顕著に延性改善されるボロン濃度で行ったが，明瞭に偏析した結果を得られていないのは添加したボロン量が多すぎたためと考えている．即ち，粒界でのボロン濃度が飽和状態となり多くが粒内に取り残された状態になっているものと考えられる．そこで結晶中でのボロンの占める位置をさらに明確にするために，ボロンの添加量をさらに下げた試料を用いた実験を行なう予定である．

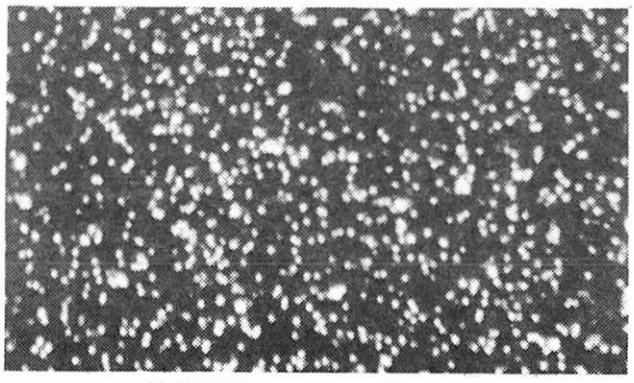


photo 1．焼鈍温度 873 K　100μm

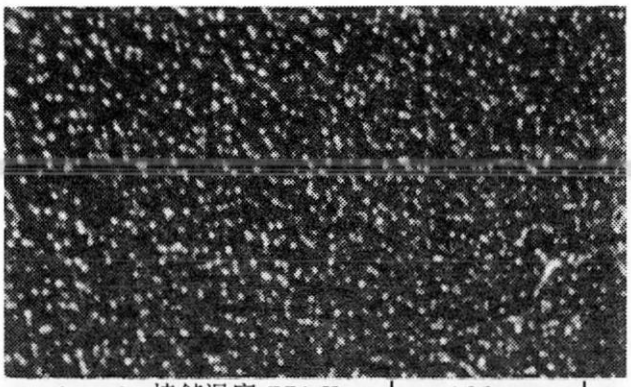


photo 2．焼鈍温度 773 K　100μm

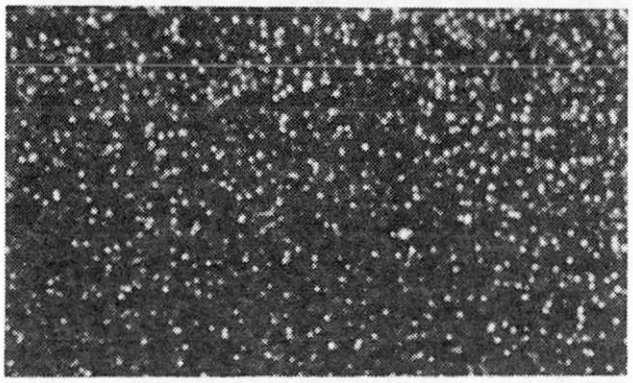


photo 3．焼鈍温度 873 K　100μm

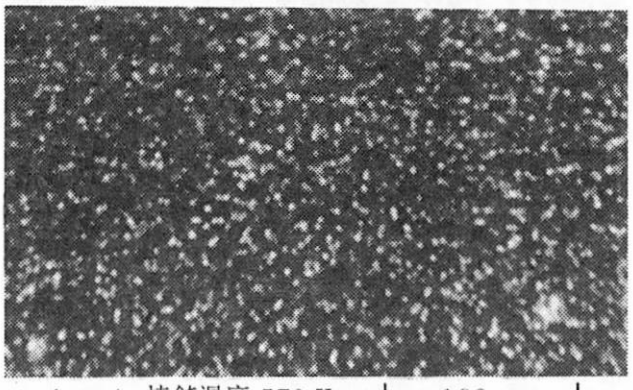


photo 4．焼鈍温度 573 K　100μm

参考文献

（1）青木 清，和泉 修：日本金属学会誌，43 (1979)，1190

（2）鎌田 仁編：最新の鉄鋼状態分布，p. 277 (1979)［アグネ］

（3）T. L. Lin，D. Chen and H. Lin，Acta metall.39, 523 (1991)

研究施設　JRR－4　　研究分野　α線トラック法によるボロンの同定

Formation of E'_1 precursors in quartz: applications to dosimetry and dating

Shin Toyoda and Motoji Ikeya, Department of Earth and Space Science, Faculty of Science, Osaka University

1. Introduction

E'_1 centre is one of the best known intrinsic defects in crystalline quartz. Its atomic configuration model proposed by Feigl *et al.* (1974) has been accepted in general. However, its formation and decay characteristics of the E'_1 centre had not been carefully investigated until the work of Jani et al. (1983). They observed that the E'_1 centre was "formed" on heating up to 300°C after electron irradiation. Without irradiation, no formation was observed. The increase of E'_1 intensity on heating was also observed in natural quartz from fault gouge (Miki and Ikeya, 1981) and in granitic quartz (Toyoda and Ikeya, 1991).

This characteristics is clearly understood when the precursor state of E'_1 centre is assumed to exist. Jani et al. (1983) showed the correlation between the increase in the intensity of the E'_1 centre and the decrease in the intensity of Al centre, $[AlO_4]^0$, where an Al ion contained as an impurity traps an electronic hole. This was interpreted to indicate that co-existing Al centres release holes on heating and supply them to diamagnetic oxygen vacancies with two electrons to become paramagnetic states (E'_1 centres). Toyoda and Ikeya (1991) proposed a procedure to quantify the precursors (oxygen vacancies), utilizing this electronic process, which is γ ray irradiation to more than 200 Gy (typically 3 kGy) and subsequent heating at 300°C for 15 minutes.

The thermal stability of the "precursor" oxygen vacancy site was investigated using this "irradiation and heating technique" for heated quartz samples in which the heat treated E'_1 intensity was plotted as a function of the temperature of the first heating (Toyoda and Ikeya, 1991). A characteristic decay time of 1.9×10^{15} yrs (a) was obtained at 27°C, implying that the precursor is suitable for dating in Ma-Ga range if there is a process to create them in nature. As for the formation, E'_1 centres are have been reported to be produced by irradiation with fast neutrons (Garrison et al., 1981), electron beam (e.g. Jani et al., 1983), and γ ray at a high dose (Wieser and Regulla, 1989).

Odom and Rink (1989) showed that the intensities of E' centre are correlated with the radiometric ages of volcanic and granitic rocks. This observation implies that the ESR dating method could expand its age limits to in the range of Ga although ESR dating has been developed as a powerful method in Quaternary era (e.g. Ikeya, 1993). Rink and Odom (1991) proposed that oxygen vacancies are produced by α particles and α recoil nuclides contained within the quartz matrix. On the other hand, Toyoda et al. (1992) pointed out the possibility that the E'_1 precursors are also created by natural β and γ rays from outside of the quartz grains.

In this work, dose rate dependence, and sample dependence on formation of oxygen vacancies (E'_1 precursors) by γ rays are investigated. In addition, nine new natural quartz samples from volcanic rocks and granites have been measured to add points to the diagram showing the correlation between heat treated E'_1 concentration and calculated natural accumulated dose (Toyoda and Ikeya, 1994).

2. Experimental results and Discussion

(1) *E'_1 precursors enhanced by artificial γ ray dose*

The sample dependence of the formation of E'_1 precursors was investigated using five sets of quartz samples. The irradiation was performed with a ^{60}Co source at Japanese Atomic Energy Research Institute at Tokai. A dose rate of 13.8 kGy/h had been applied for 10 to 390 hours at room temperature. After heating at 300°C for 15 minutes, the ESR intensity of E'_1 centre was measured with a microwave power of 0.01 mW and with a field modulation width of 0.1 mT.

There are shoulders around 5×10^4 to 5×10^5 Gy for artificially irradiated volcanic and granitic quartz samples (see Fig.1). These shoulders may be caused by existence of two kind of oxygen vacancy sites, one with higher sensitivity but saturating at a lower dose (tentatively named Site A) and the other with lower sensitivity but being enhanced linearly at least up to 5×10^6 Gy (tentatively named Site B). It is clearer when the data are plotted in linear scales as shown in Fig.1 of Toyoda and Ikeya (1994). In higher dose region (more than 10^6 Gy), the data for these three samples coincide with one another well while some scattering is seen in lower region (less than 5×10^5 Gy).

On the other hand, the other two quartz samples of hydrothermal origin did not show this shoulder but mono-

---

Facilities: γ ray irradiation facility with ^{60}Co source at Tokai Research Field: dating

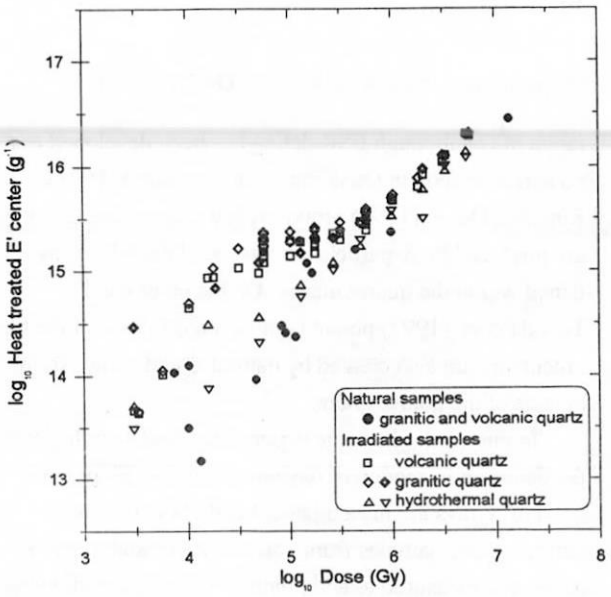


Fig.1 Heat treated E'_1 concentration plotted against received dose. Open symbols denote artificially irradiated samples where quartz samples were once heated at 600°C for 30 minutes to anneal out oxygen vacancies before γ ray irradiation. Samples are heated at 300°C for 15 minutes prior to the ESR measurement. Solid circles denote natural quartz samples where horizontal axis corresponds to the external β and γ ray dose calculated from the concentrations of U, Th, and K of bulk rock specimen and its radiometric age. After a test dose of 3 kGy was applied to each sample, they were heated at 300°C for 15 minutes prior to the ESR measurement. The error for ESR measurement is negligible compared with the size of each mark.

tonically enhanced in the whole present dose region. However, the intensities of all samples converge in the higher dose region (above 10^6 Gy).

If we interpret these results in terms of Site A and Site B, it is suggested that the production of oxygen vacancies in Site B is present in all quartz while no or few oxygen vacancies were produced in Site A during γ ray irradiation for hydrothermal quartz. The number of oxygen vacancies in Site A may depend on the nature of the individual samples, which might be governed by some factors of lattice imperfection (defects or impurities).

(2) *Dose rate dependence*

Two sets of samples were irradiated at 5.7×10^4 and 5.7×10^5 Gy both with five dose rates between 1.6 kGy/h and 18 kGy/h. The results for one of them are shown in Fig. 2. Almost identical results were obtained for the other. There seems to be a systematic increase of the yield with increasing dose rate for both γ ray doses. It is more systematic at the dose of 5.7×10^4 Gy rather than 5.7×10^5 Gy where data points shows some scattering.

These results indicate dose rate has to be considered in practical dosimetry using heat treated E'_1 centre in quartz when an accuracy more than several tens percent is necessary depending on the dose rate region. If we consider the results for 5.7×10^4 Gy, it may not be serious when the dose rate is more than 10 kGy/h because it seems to show a saturating behaviour. However, if one has to determine doses with various dose rates, it might be serious.

In dating, assuming external β and γ rays are the source to form oxygen vacancy in natural quartz, this dose rate dependence might cause a problem if these effects exist at lower natural dose rates.

(3) *E'_1 precursors intensities in natural quartz*

Heat treated E'_1 intensities were measured for nine quartz samples from granitic and volcanic rocks of known radiometric or fossil ages in order to add the data points in our previous works (Toyoda et al., 1992; Toyoda and Ikeya, 1994). The natural radiation doses given to the quartz grains by external β and γ ray rays were calculated from the U, Th and K concentrations of the rocks and tephras, obtained by chemical analysis. The decay of the elements were considered within the age range, with assuming radioactive equilibrium. Attenuation factors for β ray were considered for the specific grain sizes of the samples (Fig.A-4 of Grün, 1989). In order to convert the concentrations to dose rate, the table provided by Nambi and Aitken (1986) was referred. Internal radiation from the elements within quartz grains was neglected. The

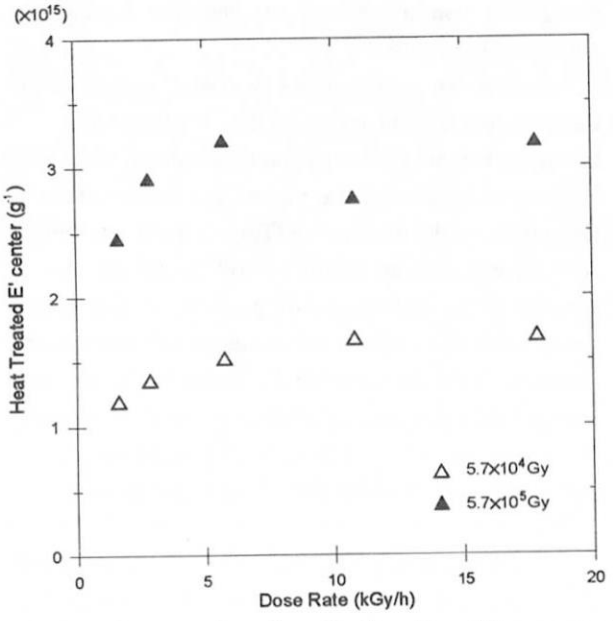


Fig.2 Dose rate dependence for formation of E'_1 precursors. Heat treated E'_1 concentrations are plotted as a function of dose rate for two specific doses. There is a systematic enhancement of E'_1 intensity as increasing dose rate for the dose of 5.7×10^4 Gy. It seems enhanced also for the dose of 5.7×10^5 Gy although there is some scattering in data points.

possible effect given by external α rays was neglected because quartz grains had been soaked with 20 % HF to remove the surface.

The results of ESR measurements and the calculations of doses are shown in Fig.1 as well as the results of artificial irradiation. If natural β and γ rays create oxygen vacancies in quartz, we would expect that the heat treated E'_1 concentration in natural quartz samples (solid circles) to coincide with those created by artificial irradiation (open symbols in Fig.1). However, the natural points lie slightly below the artificially irradiated points above 10^5 Gy. Below this dose, the natural points are much below the points for artificially irradiated granitic and volcanic quartz but rather consistent with the points for hydrothermal quartz.

As for the slight systematic difference above 10^5 Gy, one reason would be dose rate dependence as discussed above. Another reason may be error in estimation of β ray dose. The grain size of each sample was used to calculate the β ray doses, but the true grain size was larger. In this case, a 20-30 % increase in the β dose would be expected for the larger grain size in these igneous rocks. This would shift the solid circles to the left in Fig.1, making them more coincident with artificially irradiated samples.

(4) *ESR dating of quartz in Ma-Ga range*

In the present work, we have studied the correlation between radiometric ages of the samples and the heat treated E'_1 intensities. However, it is still unclear which processes, internal α particles and α recoil nuclei, or external β and γ rays have been creating oxygen vacancies in natural quartz. Furthermore, even if external β and γ rays is the principal cause, we have shown that there may be some practical problems with application of these methods. One may be the dose rate effect. Further systematic study would be needed to estimate the dose-rate sensitivity of oxygen vacancy formation in nature. Another problem is the temperature effect, which was shown to have a significant effect on the sensitivity (see our report in 1994). In most cases, the length of the period until the rock body cools down is very short relative to their ages, but it might be difficult to know the storage temperature over the most of the burial history. This could range from 300 K near surface to > 500 K at depths of 1-2 km, which would be true for many granites.

Despite these potential problems, there is a remarkable similarity in the dose response of natural and artificially irradiated quartz above 10^5 Gy. This raises the possibility of dating quartz by a new method in which signal generation after annealing is used to determine the paleodose. This also seems feasible for certain types of hydrothermal quartz in dose ranges below 10^5 Gy. The regeneration dose required to attain the natural signal size would yield a value close to but possibly lower than the true paleodose. This would yield a minimum age with combined with dose rate estimates.

3. References

Feigl F. J., Fowler W. B. and Yip K. L. (1974) *Solid State Commun.* **14,** 225.

Garrison E. G., Rowlett R. M., Cowan D. L. and Holroyd L. V. (1981) *Nature* **290,** 44.

Grün R. (1989) *Quatern. Int.* **1,** 65.

Ikeya M. (1993) *New applications of electron spin resonance, dating, dosimetry and microscopy.* World Scientific, Singapore.

Jani M. G., Bossoli R. B. and Halliburton L. E. (1983) *Phys. Rev. B.* **27,** 2285.

Miki T. and Ikeya M. (1981) *The Earth Monthly.* **3,** 500.

Nambi K. S. V. and Aitken M. J. (1986) *Archaeometry.* **28**, 202.

Odom A. L. and Rink J. W. (1989) *Geology.* **17,** 55.

Rink J. W. and Odom A. L. (1991) *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **18,** 163.

Toyoda S. and Ikeya M. (1991) *Geochem. J.* **25,** 437.

Toyoda S., Ikeya M., Morikawa J. and Nagatomo T. (1992) *Geochem. J.* **26,** 111.

Toyoda S. and Ikeya M. (1994) *Quatern. Geochronol.* **13,** 607.

Wieser A. and Regulla D. F. (1989) *Appl. Radiat. Isot.* **40,** 911.

4. Publications

S. Toyoda, J. W. Rink, H. P. Schwarcz, and M. Ikeya (submitted) Formation of E'_1 precursors in quartz: applications to dosimetry and dating. *Appl. Radiat. Isot.*

5. Presentations

S. Toyoda, J. W. Rink, H. P. Schwarcz, and M. Ikeya Formation of E'_1 precursors in quartz: applications to dosimetry and dating. *4 th International Symposium on ESR Dosimetry and Applications*, GSF, Münich, Germany, May 15-19, 1995.

POSITRON ANNIHILATION LIFETIME STUDY OF IRRADIATED Fe-Si , Fe-Mo ALLOYS

Fe-Si,Fe-Mo 合金中の照射欠陥の陽電子消滅寿命測定法による研究

T. Kawaguchi[1], F. Hori[2], Y. Kamimura[3], M. Takenaka[4] ,
H. Abe[4] and E. Kuramoto[4]

Nippon Steel Co.[1],
Osaka Prefecture University[2]
Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University[3],
Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University[4]

1. Introduction

In order to clarify the irradiation effect of various steels, fundamental behaviour of the interaction between radiation induced defects and solute atoms must be investigated in detail. On the other hand, positron annihilation technique has recently become a powerful tool to detect vacancy type defects. Radiation defects are usually very mobile, then the irradiation must be carried out at low temperatures to prevent them from migrating freely. Since low temperature irradiation usually induces defects of the order of 10 - 100 appm, specimens are required to be purified to the extreme level, i.e., to the order of 1 appm impurity atoms such as carbon, oxygen and nitrogen. As previously reported [1,2] , in pure Fe vacancies form microvoids with increasing temperature of the isochronal annealing. It is then expected that alloying elements will affect this behaviour in Fe alloys [3]. In the present study the interaction between radiation-induced defects and solute atoms (Si: undersized (-7.88%), Mo: oversized (27.51%) in the Fe matrix) obtained by positron annihilation lifetime measurement will be described, together with the results of the electrical resistivity measurement.

2. Experimental

High-purity Fe-Si, Fe-Mo alloys were prepared by zone levelling method in high-purity H_2 gas obtained by Pd purification method. Starting materials were high-purity Fe (Showa Denko device. Before alloying Fe was purified by floating zone refining method in high-purity H_2 gas, and RRR_H = 3300. Two kinds of Fe-Si alloys, that is , Fe-0.017at%Si and Fe-0.43at%Si and two kinds of Fe-Mo alloys, e.g., Fe-0.065at%Mo and Fe-0.43at%Mo were prepared. Size of alloy specimens was 8mm x 8mm x 0.2mm^t . The electron irradiation was carried out by using KURRI-LINAC under the condition, 28 MeV, 4 x 10^{18} e/cm^2 , 77K. For some of the specimens low energy electron irradiation (2.5MeV) was performed by the Dynamitron in JAERI to the dose of 1 x 10^{18} e/cm^2 at 77K. The positron lifetime was measured at 100K in a glass cryostat by the conventional fast-slow coincidence circuit with Hamamatsu phototube (H3378). The isochronal annealing experiment was performed between 100K and 600K at 20K step. Positron lifetime spectra were analyzed by Resolution and Positronfit program. The electrical resistivity measurement was also performed for Fe-Si

alloys of thin wire shape at 4.2K after the electron irradiation of the same condition as that for positron specimens.

3. Results and Discussion

In Fig. 1 the result of pure Fe is shown, and in Figs. 2 and 3 those of Fe-0.017at%Si and Fe-0.43at%Si alloy are shown, respectively. The result of the electrical resistivity measurement is also shown in Fig. 4, where behaviours of the isochronal annealing of four kinds of Fe-Si alloys are compared each other and with that of pure Fe. In Fig. 2 positron lifetime increases at 220K as that in pure Fe in Fig. 1, which suggests that vacancies start to migrate and form microvoids (three dimensional clusters) even in Fe-Si alloy as that in pure Fe. But, this tendency does not continue in Fe-0.017at%Si, but disappears with increasing annealing temperature. This is the big difference between Fe-Si an pure Fe. This is considered to be due to trapping of considerable amount of vacancies at Si sites, and then microvoids could not grow more, but thermal decomposition occurred because of the lack of freely migrating vacancies. Namely, thermal decomposition of unstable microvoids occurred at higher temperatures. It is interesting to compare this result with that in the electrical resistivity measurement in Fig. 4, where the recovery peak at 220K (stage III) in pure Fe is split into two in Fe-Si alloys. This can be explained as follows. Since Si is undersized solute in Fe matrix, interstitial atoms are considered to form mixed dumbbells and they are less mobile and form small and high density clusters. Vacancies migrate to small interstitial clusters, resulting in the resistivity decrease, but in Fe-Si alloys these clusters are small and of high density, then migrating distance is shorter than that in pure Fe, which causes the shift of the peak to lower temperature side. Peak at higher temperature is considered to be caused by vacancies emitted from unstable microvoids. As the isochronal annealing temperature increases, vacancies trapped at Si sites will be released again. Above 290K the increase of positron lifetime is again observed, which suggests that vacancies are detrapped at this temperature and start to form microvoids again. But these microvoids do not grow so much, because longer lifetime disappears soon. This is because some of the detrapped vacancies will recombine with small interstitial clusters as observed in the recovery of the electrical resistivity above 290K, and then number of vacancies which can contribute to the formation of stable microvoids is not enough. In Fe-0.43at%Si the appearance of long lifetime is significantly suppressed, but tendency is the same as that in Fe-0.017at%Si. This is because high concentration of Si atoms trap vacancies firmly, resulting in less probability of microvoid formation. Above 410K the increase of mean lifetime is seen, which might be related to formation of some defect - solute complexes. But, details of this mechanism is not clarified in the present study and a new attempt will be required for this problem. Until 600K radiation-induced defects are recovered completely. In Figs. 5 and 6 results for Fe-0.065at%Mo and Fe-0.43at%Mo are shown, respectively. Mo is an oversized solute atom (27.51%) in Fe matrix, then vacancies are easily trapped at Mo sites. Tendency is almost same as those in Fe-Si alloys and formation of microvoids are less in Fe-Mo alloys.

Publications

1) E. Kuramoto, S. Nagano, K. Nishi, K. Makii, Y. Aono and M. Takenaka, Material Science Forum 105-110, 1125 (1992).

2) E. Kuramoto, M. Takenaka, F. Hori and Y. Kamimura, 'The First Pacific Rim Int. Conf. on

Advanced Materials and Processing (PRICM-1)', ed. C. Shi, H. Li and A. Scott, The Minerals, Metals & Materials Soc., 417 (1992).

3) F. Hori, Y. Aono, M. Takenaka and E. Kuramoto, Scripta Met. 29, 243 (1993).

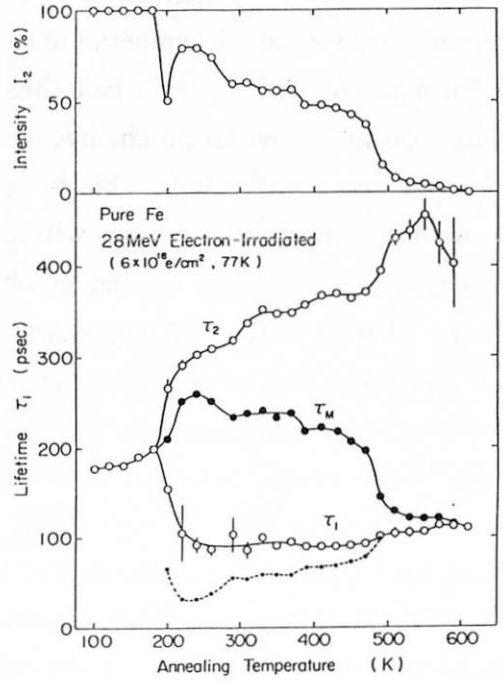


Fig. 1 Isochronal annealing behaviour of the pure Fe electron irradiated at 77K (positron annihilation lifetime measurement)

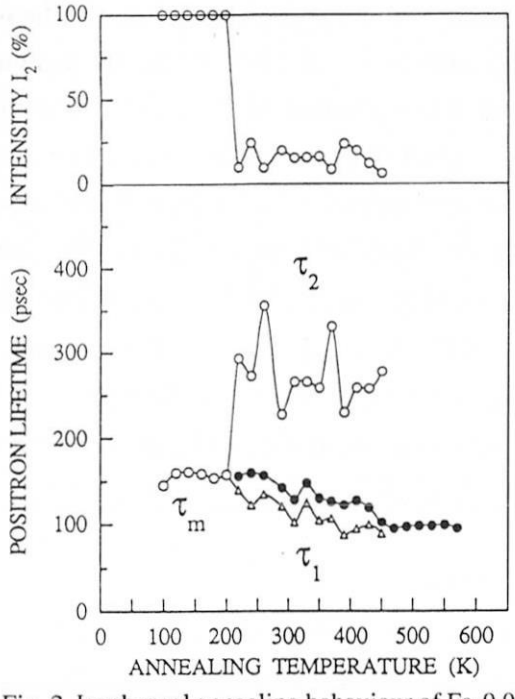


Fig. 2 Isochronal annealing behaviour of Fe-0.017at%Si electron irradiated at 77K (positron annihilation lifetime measurement)

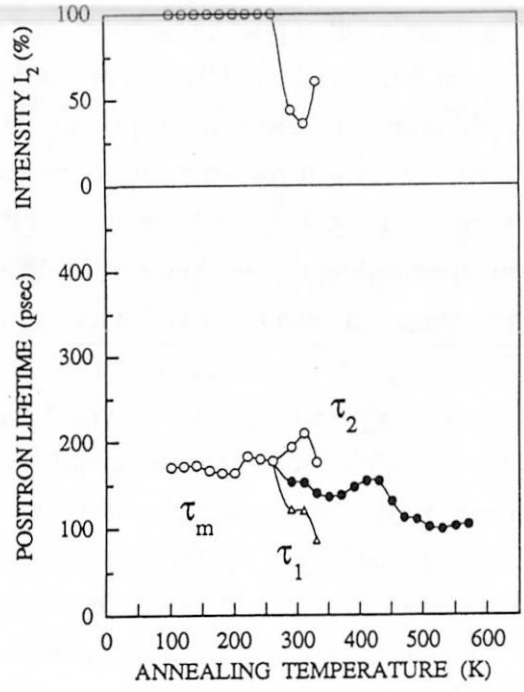


Fig. 3 Isochronal annealing behaviour of Fe-0.43at%Si electron irradiated at 77K (positron annihilation lifetime measurement)

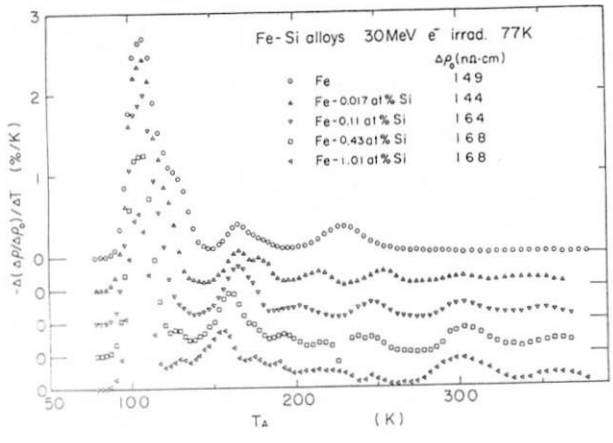


Fig. 4 Isochronal annealing behaviour of Fe-Si alloys electron irradiated at 77K (electrical resistivity measurement)

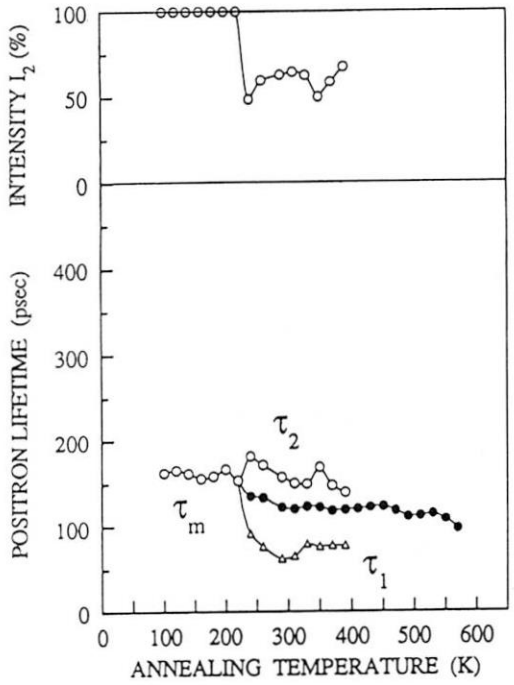


Fig. 5 Isochronal annealing behaviour of Fe-0.065at%Mo electron irradiated at 77K (positron annihilation lifetime measurement)

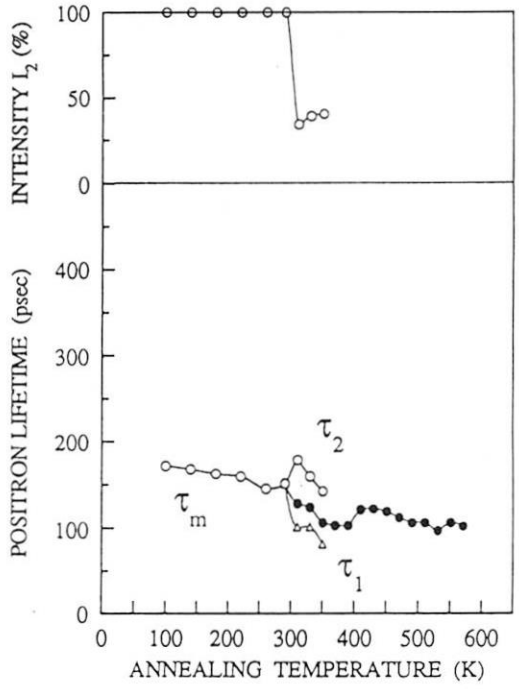


Fig. 6 Isochronal annealing behaviour of Fe-0.43at%Mo electron irradiated at 77K (positron annihilation lifetime measurement)

イオンビームによる解析

総括責任者　　伊藤泰男　（東京大学　原子力研究総合センター　助教授）

イオンビームによる解析では３件の研究課題が採択されているが、報告書の提出があったのは２件である。報告されなかった「核反応反跳粒子即発ガンマ線測定による状態分析」は野心的な課題であるが、加速器利用の実験ポートが具体的にならず実施されていない。準備不足であった。
「一般共同研究」の中で行われるイオン照射研究は、協力研究やプロジェクト共同研究と違って施設からの支援がされにくく単純照射的な利用に狭められる傾向がある。単純ながらも優れた研究結果がここから生まれることを期待したい。

「天然および人工無機材料の各種放射線照射に伴う TL 特性変化」は橋本（新潟大学）らがこれまで行ってきた鉱物や石英の放射線熱ルミネッセンス機構の解明を、イオン照射にまで発展させる目的をもったものである。今年度は最初の試みとして石英の箔片を 30 MeV, 75-100 nA のプロトンビームで照射し、カラーセンター像とネツルミネッセンス像を観測した。プロトン照射によってカラーセンター像が強くなったが、ルミネッセンス像は大きな変化を受けなかったという。石英試料の中の -OH 基や水分が結果に影響を与えるとのことなので、良く調整された試料で注意深い測定を行っていく必要がありそうである。

「共鳴核反応法によるイオンビーム照射されたポリスチレン中のフッ素炭化水素の拡散、保持に関する研究」は、梅澤（大阪府立大学）が米国アルバニー大学留学中に開発した手法を原研施設利用共同研究の枠内で継続しようとするものである。ポリスチレンに低エネルギー（25 keV）のプロトンを前照射して架橋させ、次いでフッ素化炭化水素を拡散させた。拡散したフッ素化炭化水素の位置を $^{19}F(n, \alpha\gamma)^{16}O$ 共鳴核反応で分析したところ、フッ素化炭化水素の拡散が妨げられてある深さに止まっていることが観測された。これは高分子材料への分子拡散の機構を考える上で興味深い現象であるとともに、実用上の価値も高いと思われる。報告されたデータはアルバニー大学でのものであり、残念なことに、高崎研究所のイオン照射実験施設で行われた結果の報告はされていない。

Changes of Thermoluminescent Property in Natural and Artificial Inorganic Materials by Irradiation of Accelerated Particles

天然および人工無機材料の各種放射線照射に伴うTL特性変化

T. Hashimoto, H. Aoki, T. Ojima, S. Notoya, M. Konishi, M. Hoteida, and N. Fukuyama
Department of Chemistry, Faculty of Science, Niigata Univ.

1. Introduction

Thermoluminescence (TL) phenomena from mainly natural minerals, including calcite, fluorite, quartz, feldspar, and granite slice, have been so-far investigated in our laboratory for almost two decades. Among many publications in this field, a noticeable finding was two different colour TL emission, both readily distinguishable as red or blue-TL emitting grains in natural quartzes. The β-quartzes (at formation) from volcanic ash layers always indicate red-TL (RTL) which possesses a broad emission band with a peak around 620 nm, while the α-quartzes from plutonic rocks, such as hydrothermal, pegmatite, quartz vain and granite strata origins, bring on typical blue-TL (BTL) having a similar broad peak around 470 nm [1-3]. In the recent publications [4,5], the cause of RTL have been searched from aspects of impurities and thermal history of quartzes, so that the BTL and radiation-induced colour center image (CCI) intensities after radiation exposure were found to be inversely correlated with the contents of aluminium impurity. In addition to this fact, thermal annealing treatment of quartz offers unexpectedly a significant TL-property change from faint BTL or lower Al content parts into intense mixture of RTL and BTL portions.

In the present experiments, the both TL and CCI of some quartz thin slices were studied from viewpoint proton irradiation.

2. Experimental

2-1. Sample preparation

Some crystalline quartz from Madagascar were sliced perpendicularly to the Z-growth axis to obtain a Z-cut quartz slice of about 0.1 mm thickness using a micro-cutter. Both sides of Z-cut slice were polished with alumina emulsion solution and a slice of them was followed by the TL colour images (TLCI) observation accompanied with thermal treatment.

2-2. Thermoluminescence colour images (TLCI) and radiation-induced colour-center (CCI) images

The slice sample irradiated with X-ray from X-ray fluorescence analyzer (Rigaku Electric Co. Ltd) for 1000 sec (approximately amounted to 44 kGy) was also employed to obtain TLCI during heating procedure. The TLCI was photographed over the temperature range of 80 to 400℃ by operating the camera-shutter controlled with a microcomputer in a dark room; a constant heating rate of 1 °C/s was applied by a heater controller. High sensitivity colour-film (Fuji color HG 400 or 1600) was used in the case of weaker TL-emission than the afterglow. The radiation-induced colour-center image was photographed by placing the irradiated slice on a white paper just before the TLCI procedure.

2-3. Proton irradiation

Quartz slices were bombarded with beams of monoenergetic protons having energy of 3 MeV using Tandem Van de Graaff accelerator (NEC corp., 9SDH-2 type), at Takasaki Institute, Japan Atomic Energy Resezarch Institute. The proton irradiations were carried out to 5x5 mm area of quartz surface for 4~40 min (corresponding to 1874~18740 counts of the machine counter) in a vacuum chamber of 10^{-6} Torr at TA-1 course. The beam current during the bombardments were adjusted to be 75~100 nA with Faraday cup detector.

Facilities and Instruments
Tandem accelerator (Takasaki Estab.)

Research Field
Luminescence phenomena

3. Results and discussion

An initial application of 1μA proton beam brought on the break down of quartz slice sample after the emission changes from blue to red luminescence emission within several sec. Genarally speaking, the feature of initial blue emission was always varied into white emission after longer bombarding period. Typical CCI and TLCI patterns are illustrated in Fig. 1. From these patterns, it was found that the proton bombardment causes an enhancement of CCI strength although TLCI shows no influence in the present case. This result is not concordant with the previous result [6]. However, as the authors has reached to the extremely important role of hydrogen ion or proton on radiation-induced phenomena considered, further advanced experiment is now in planning in comparison with focussing on the CCI in wider proton irradiation area. In fact, the differently grown quartz sites show different radiation-induced effects, which are obviously dependent on hydroxyl or free water contents. This significant role of hydrogen ions due to radiation absorption was proven from the reactor neutron irradiation of quartz slices.

Acknowledgements;

The authors would like to express their appreciation to staffs of proton irradiation for many technical assistance in JAERI (Takasaki).

References

1) Hashimoto T., Yokosaka K. and Habuki H., Emission properties of thermoluminescence from natural quartz - blue and red TL response to absorbed dose. *Nuclear Tracks Radiat. Meas.* 13, 57-66 (1987).

2) Hashimoto T., Yokosaka K., and Habuki H., and Hayashi Y., Provenance search of dune sands using thermoluminescence colour images (TLCIs) from quartz grains. *ibid.* 16, 3-10 (1989).

3) Hashimoto T., Kojima M., Shirai N., and Ichino M., Activation energis from blue- and red-TL of quartz grains and mean lives of trapped electrons related to natural red-TL, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, 21, 217-223 (1993).

4) Hashimato T., Sakaue S., Aoki H., and Ichino M., Dependence of red-thermoliminecsence on Eu-Anormaly in natural qurtzes., *ibid*, 21, 209-215 (1993).

5) Hashimoto T., Ojima T., Konishi M., and Kanemaki M., Comparison of radiation-induced colouration images, thermoluminescence, and after-glow colour images with aluminium impurity distribution in Japanese twin quartzes, *Radioisotopes*, 44, 379-388 (1995).

6) Durrani S. A., Khazai K. A. R., Mckeever S. W. S., and Riley R. J., Studies of changes in the thermoluminescence sensitivity in quartz induced by proton and gamma irradiations, Radiation Effects, 33, 237-244 (1977).

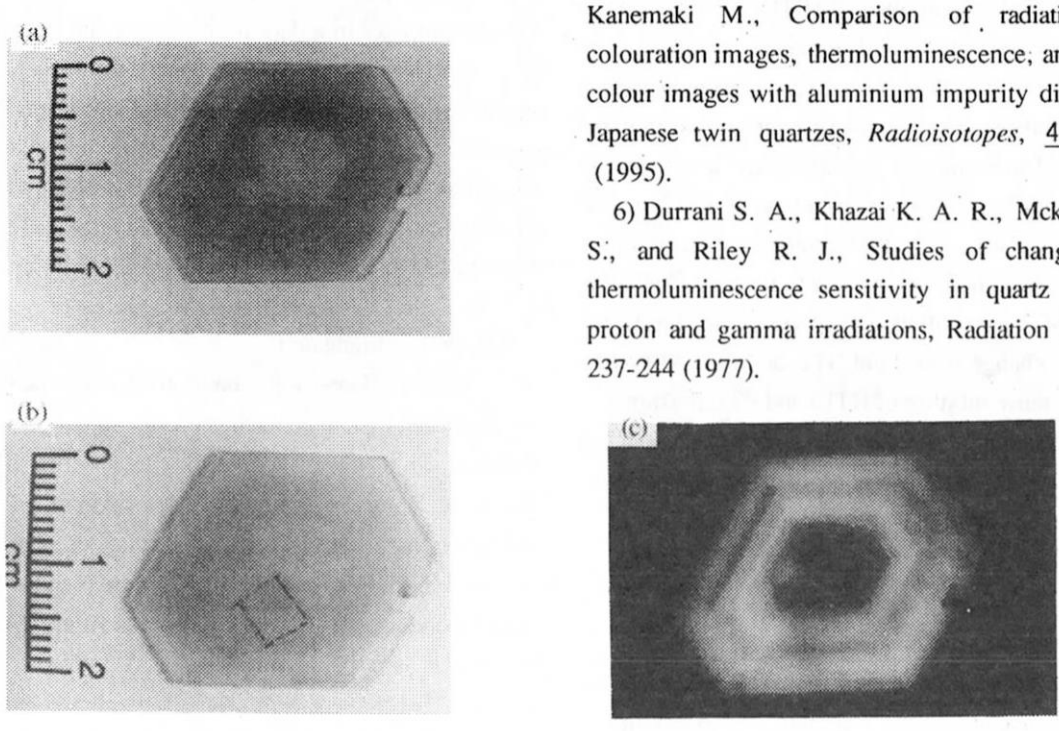


Fig. 1 Radiation-induced colour center images (CCI) of quartz slice before (a) and after (b) proton irradiation and its thermoluminescence image (c) after the proton irradiation.
The square area marked in (b)) was irradiated with proton and shows resultant enhancement of the CCI.

Study of diffusion and trapping of a fluorinated hydrocarbon in ion beam irradiated poly(styrene) by nuclear resonance reaction analysis

（共鳴核反応法によるイオンビーム照射されたポリスチレン中のフッ素炭化水素の拡散、保持に関する研究）

Kenji Umezawa and Shigemitu Nakanishi
Dept. of Physics, Univ. of Osaka Prefecture, Sakai, Osaka 593, Japan

W. M. Gibson and H. L. Frisch
Dept. of Physics, SUNYA, Albany, NY 12222, USA

A. Kitamura
Dept. of Nuclear Engineering, Kobe Univ. of Merchantile Marine, Kobe 658, Japan

1. Intorduction

The diffusion of organic molecules into glassy polymers, so called case II diffusion has been increased interest during past 10 years. Also ion beam techniques have become an integral part of numerous surface processing schemes and in the modification of surface layers of solids. Ion implantation of polymers may provide a unique means of selectively controlling the depth to which such alternation occurs. In previous work[1.2], we reported the study of case II diffusion of a fluorinated hydocarbon in poly(styrene) by a nuclear reaction analysis technique.

In this report, we focus our attention on the diffusion of a fluorinated hydrocarbon in PS which has been preirradiated by ion beam and the trapping of vapor between two ion beam irradiation regions of the PS at room temperature. Usually it is very difficult to trap the vapor into PS films at room temperature since solvent rapidly diffuse out of the samples at room temperature. The analysis was performed performed by means of $^{19}F(p, \alpha\gamma)^{16}O$ reaction analysis at the strong 872 keV resonance.

2. Results and discussions

Figure 1 shows the depth profile measurements for one PS film which was irradiated with a 25 keV H^+ and another PS film by means of which was irradiated with both 25 keV H^+ and 1 keV $^{16}O_2^+$ ion beams. The dramatic blocking of diffusion of the TMFA molecules by a thin ion damaged layer suggests the possibility of trapping solute vapor between two such layers at room temperature.

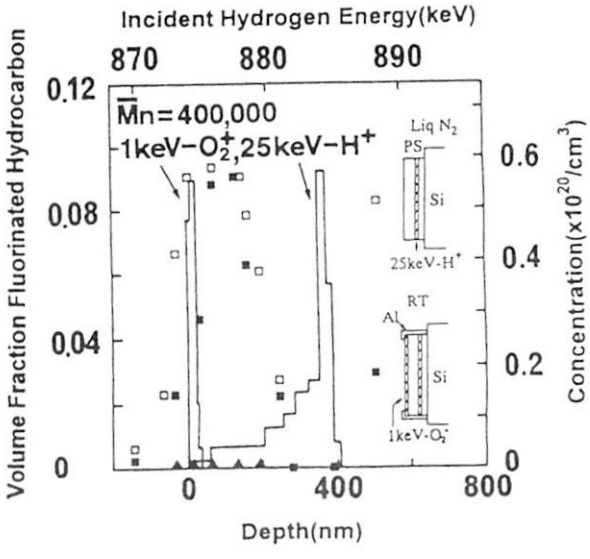


FIG. 1. Penetrant volume fraction vs depth of fluorinated hydrocarbon in PS (M_n=400 000) at 22.5 °C after exposure times of 2 h with 25 keV H^+ at a fluence of 1×10^{15} atoms/cm^2 (□), and both 1 keV $^{16}O_2^+$ at a fluence of 4×10^{14} and 25 keV H^+ at a fluence of 1×10^{15} atoms/cm^2 (■). The (▲) shows the results for an unirradiated sample which was left at room temperature (RT) for 1.5 h after a 2 h exposure at 22.5 °C. The solid lines show simulated depth profiles by the TRIM 92 program (1 keV O_2 is shown around a depth 0 nm. 25 keV H^+ is shown around a depth 350 nm). The vertical axis of the TRIM 92 simulation has arbitrary units.

This experimental results show that ion beam implantation techniques have the possibility of not only controlling the diffusion of vapor but also trapping the vapor into cross-linked polymer glasses at room temperature. This might allow development of new kinds of devices for future application. It is our belife that this is the first report of this phenomena due to effects of ion beam irradiation. However, the control of diffusion of vapors and trapping of vapors in cross-linked polymer glasses may also depend on the size and shape of the solvent vapor molecules.

3. Publications

K. Umezawa, S. Nakanishi, W. M. Gibson, H. L. Frisch and A. Kitamura, "Study of diffusion and trapping of a fluorinated hydrocarbon in ion bean irradiated poly(styrene) by nuclear resonance reaction analysis", Applied Physics Letters 65 (1994) 1501-1503.

References

(1) K. Umezawa, W. M. Gibson, J. T. Welch, K. Araki, G. Barros and H. L. Frisch, J. Appl. Ohys. 71 (1992) 681.
(2) K. Umezawa, W. M. Gibson, J. T. Welch, P. Zhou, Q. Xu and H. L. Frisch, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 1603.

Facilities and Instruments

400kV ion beam implantaion machine (Takasaki Labortory)

Research Field

Ion beam irradiation

放射化学

総括責任者　工藤博司（東北大・理学研究科　教授）

本グループの研究テーマは下記のように放射化学に関する研究６件であり、そのうち（３）、（４）及び（６）の３件は新規テーマである。また、（４）及（６）は即発ガンマ線分析に関するものである。

（１）アクチノイド及び核分裂生成元素の溶媒抽出
（２）有機標識化合物の製造技術の開発（トリチウムに標識関する研究）
（３）放射性廃棄物核種の中性子吸収断面積の測定
（４）中性子ガイドビームを用いた中性子吸収反応の核・放射化学への応用
（５）極微量元素の中性子放射化分析（ＩＩ）
（６）即発ガンマ線分析の宇宙・地球・環境・人文科学への応用

（１）はアクチノイド及び核分裂生成元素の溶液化学的性質の解明をめざす研究であり、クラウンエーテルを用いた溶媒抽出系について新たな知見を得るなど着実な進展がみられた。
（２）ではトリチウム廃液をガラス容器中に貯蔵する際の漏洩について研究した。実用的には意味のある研究ではあるが、いささか研究テーマの枠を逸脱している。漏洩トリチウムの化学形を明らかにするなど、もう少し目的を明確にすれば、意義深い研究となるであろう。
（３）は長寿命核種の消滅処理に関係する基礎データの提供につながる研究である。長寿命核種の中性子吸収断面積測定を行うために必要なフラックスモニターの特性について新たな知見を得るなど前進がみられた。
（４）は即発ガンマ線分析に必要な諸因子の役割解明をめざす新たな試みであり、順調に進展している。
（５）は純物質中の極微量元素の分析をめざす研究であるが、必ずしも良好な結果が得られていないようにみえる。実験法の改善などを含め、研究の進め方を再検討して欲しい。
（６）は即発ガンマ線分析の応用分野の開拓をめざす新たな研究である。進展はみられるものの、定性的結果の取得にとどまっている。定量的データの取得に到達すれば、応用の道が拓けるであろう。

研究課題　アクチノイド及び核分裂生成元素の溶媒抽出化学

SOLVENT EXTRACTION OF ALKALINE EARTHS(II) AND LANTHANIDES(III) WITH 18-CROWN-6 AND ACIDIC EXTRACTANTS

H. Imura, Z. Yoshida,[1] K. Ohashi, M. Ishikura, H. Mito, Y. Meguro[1]
Faculty of Science, Ibaraki University,
Advanced Science Research Center, JAERI[1]

1. Introduction

Solvent extraction of metal ions such as alkaline earths(II) and lanthanides(III) found in fission products has been studied with macrocyclic crown ethers. In the course of this research project, we have found new extraction systems that exhibit unique and excellent separation efficiency for alkaline earths(II) (AE) and lanthanides(III) (Ln). This report presents the extraction equilibrium of Sr and Ba with hexafluoroacetylacetone (Hhfa) and 18-crown-6 (18C6) as well as that of La, Gd, and Lu with pentadecafluorooctanoic acid (Hpdfo) and 18C6.

2. Experimental

An aqueous solution containing 10^{-7} - 10^{-5} M metal ion was shaken with 10^{-4} - 10^{-2} M acidic extractant (Hhfa or Hpdfo) and 10^{-6} - 10^{-1} M 18C6 in various organic solvents. In the Ln case, radio isotopes of ^{140}La, ^{153}Gd or ^{177}Lu produced at JAERI were added to the aqueous solution. After phase separation, AE was determined by ICP-AES and Ln by the activity measurement. The distribution ratio (D) of the metal ions was calculated by the concentration in both phases. The equilibrium pH was measured with a glass electrode. The ionic strength in the aqueous phase was maintained at 0.1 M with $LiClO_4$ and LiCl for AE and Ln respectively.

3. Results and Discussion

AE(II)-Hhfa-18C6 system

The extraction equilibrium of Sr and Ba was studied with benzene, chloroform, and nitrobenzene as organic solvents. The extractable Ba species was determined by slope analyses of the plots of log D against pH, log [hfa], and log [18C6]. The composition was found to be of $Ba(hfa)_2(18C6)$ in benzene and chloroform and was the same as that of Sr reported previously [Progress Report of the Inter-University Collaborative Use of JAERI Facilities, 1992, p253]. The extraction constant of Ba was slightly smaller than that of Sr in each of the solvents.

On the other hand, in the nitrobenzene case quite different equilibria were found for both Sr and Ba. As shown in Fig.1, the plots of log D vs. pH give straight lines with a slope of unity, which is the unusual pH dependency. Since also the log D vs. log [hfa] plots show straight lines with a slope of unity for both AEs, only one hfa molecule participates in the extraction. Furthermore, log D was found to be as a function of the concentration of perchlorate distributed into the organic phase. The effect of the 18C6 concentration on the log D was examined at the constant ionic strength not only in the aqueous phase but in the organic phase. The formation of 1:1 complex of AE:18C6 was confirmed in the organic phase. These results indicate that the extracted species was a cationic complex as $AE(hfa)(18C6)^+$, accompanied by a perchlorate ion.

In this nitrobenzene system, the extraction constant of Ba was larger than that of Sr by a factor of about 10. The order of extractability, Sr < Ba, was a reverse trend compared with that in usual extraction systems. Therefore, the size selectivity of 18C6 for AEs appears in this system and is associated with the more favorable interaction between the AE ion and

---

Facilities and Instruments
JRR-3

Research field
Radioanalytical Chemistry

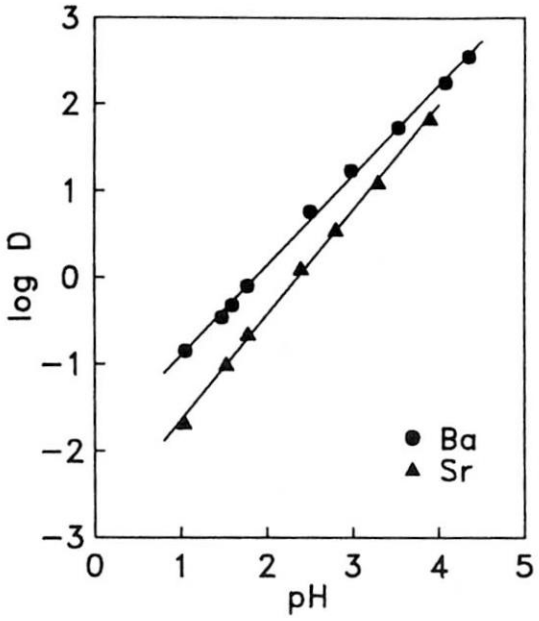


Fig. 1. Extraction of AE(II) with 0.01 M Hhfa and 0.001 M 18C6 in nitrobenzene from 0.1 M $LiClO_4$ solution.

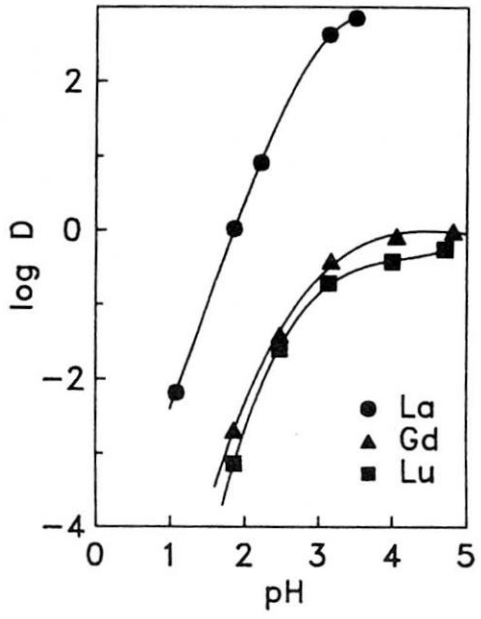


Fig. 2. Extraction of Ln(III) with 0.01 M Hpdfo and 0.01 M 18C6 in 1,2-dichloroethane from 0.1 M LiCl solution.

18C6 in $AE(hfa)(18C6)^+$.

Ln(III)-Hpdfo-18C6 system

The extraction of La, Gd, and Lu with Hpdfo and 18C6 in 1,2-dichloroethane is shown in Fig.2. The extractability of La is much higher than that of Gd and Lu. This demonstrates the clear size selectivity of 18C6 for light Lns.

The extraction equilibrium of La, Gd, and Lu was studied by the usual slope analysis in the benzene system. The molar ratio of Ln to pdfo in the extracted species was ascertained to be 1:3 by the plots of log D vs. log [pdfo]. The number of molecules of 18C6 coordinated to Ln was determined by the plots of log D vs. log $[18C6]_{org}$. Straight lines with a slope of unity were obtained for the three Lns tested. Therefore, the extracted species is $Ln(pdfo)_3(18C6)$.

The extraction constant determined for La was 10^{10} times higher than that in the trichloroacetate (tca)-18C6-1,2-dichloroethane system reported previously. This great difference can be ascribed to that of the partition coefficient of the La complexes since the complexation ability of pdfo and tca is very low and not so different. The present pdfo-18C6 system has the high extractability and selectivity for light Lns.

4. Publications

1) H. Mito, H. Imura, K. Ohashi, and Z. Yoshida, "Solvent extraction of lanthanide(III) with a perfluoro long-chain carboxylic acid and crown ether", 67th national meeting of the Chem. Soc. Jpn., Tokyo, April, 1994.

2) M. Ishikura, H. Imura, and K. Ohashi, "Solvent effect on the synergistic extraction of barium(II) with hexafluoroacetylacetone and 18-crown-6", 43th annual meeting of the Japan Soc. for Anal. Chem., Fukuoka, October, 1994.

3) H. Imura and H. Mito, "Selective extraction of light lanthanides(III) with 18-crown-6 and perfluorooctanoate", J. Radioanal. Nucl. Chem., 189, 229 (1995).

有機標識化合物の製造技術の開発
－トリチウム標識に関する研究－

Development of tritium labeling technique for organic compounds

巻出義紘[1]，野川憲夫[1]，森川尚威[1]，大橋國雄[2]，山林尚道[3]，今橋 強[3]，工藤博司[3]，松岡弘充[3]，
出雲三四六[3]，橋本和幸[3]，三浦文徳[3]，阿部昌義[4]，服部洋司良[4]，大越 実[4]，守屋 孝[5]
[1]東京大学 ｱｲｿﾄｰﾌﾟ総合ｾﾝﾀｰ，[2]千葉大学 薬学部，[3]日本原子力研究所 ｱｲｿﾄｰﾌﾟ部，
[4]日本原子力研究所 ﾊﾞｯｸｴﾝﾄﾞ技術部，[5]日本原子力研究所 原子力研修ｾﾝﾀｰ

Yoshihiro Makide[1], Kunio Oohashi[2], Norio Nogawa[1], Naotake Morikawa[1], Hisamichi Yamabayashi[3],
Tuyoshi Imahashi[3], Hiroshi Kudo[3], Hiromitu Matuoka[3], Mishiroku Izumo[3], Kazuyuki Hashimoto[3],
Fuminori Miura[3], Masayoshi Abe[4], Yoshio Hatutori[4], Minoru Ookoshi[4], Takashi Moriya[5]
[1]Radioisotope Center, Univ. of Tokyo [2]Faculty of Pharmacy, Chiba Uni.
[3,4]JAERI, Tokai Reseach Establishment [5]JAERI, Nuclear Education Center

1．はじめに

トリチウム標識化合物を製造すると放射能の高いトリチウム水廃液が大量に発生するが，日本アイソトープ協会では，現在までのところ400MBq以上のトリチウム水廃液は集荷していない。この廃棄物を含め各放射線施設で発生する種々のトリチウム水廃棄物の最終の処理・処分方法が決定されていない現状では，トリチウム水廃液はできるだけ組成を変えずに各施設で安全に保管することになる。各施設における一時的・短期的な保管方法として，トリチウム水廃液をパイレックスガラス製アンプル（以下，アンプル）に封入する方法を開発してきた。本方法の安全性を確認するために，昨年度に引き続きアンプルからのトリチウム漏洩量に関する実験を行った。

2．実験

封入用アンプルは，溶封し易いように細管の一部がくびれ，底部は丸底または平底で，容量は30から200mLの肉厚の特注品である。トリチウム水廃液を弱酸性に調整した後，足長ロートを用いてアンプルに入れ，都市ガスバーナーを用い溶封した。封入したアンプルの２，３本を，クッションとしてのエアキャップシートに包み，これをブリキ缶に入れ，蓋をした。比放射能の程度により370MBq/mL以上，37-370MBq/mL，3.7-37MBq/mLにランク分けして保管してきた。

長期観察の結果，アンプルにひび割れやアンプル内の液量の減少，溶液の変色やかびの発生などは認められていない。

トリチウム漏洩量は，封入後約10年経過したアンプルを，プラスチック密封容器中の200mLの水に浸したのち，この１～２mLの水を適宜採取して測定し，漏洩量を求めた（Fig.1，Fig.2）。横軸は経過日数，縦軸は，浸した水の全放射能の，アンンプルに封入したトリチウム全放射能に対する比である。図中に示す数値（単位Bq）は，アンプルに封入したトリチウム全放射能である。検出限界DL(3σ)は，アンプルに10GBq封入し，液体シンチレーションカウンタのバックグラウンドを30cpmとして求めた値である。アマシャム社から市販されている74GBqの0.4mLトリチウム水の入ったパイレックス製アンプル（TRS.1）についてもトリチウム漏洩量を調べた。１日浸漬すると水の放射能がDLに

研究施設と装置名
ＪＲＲ－４

研究分野
放射線化学・ホットアトム化学

比べて高くなったアンプルは，アンプル表面や表示ラベルが封入時に汚染されたためと考えられる。1日後と67日後の水の放射能に有意の差がなく，トリチウムの漏洩は認められなかった。

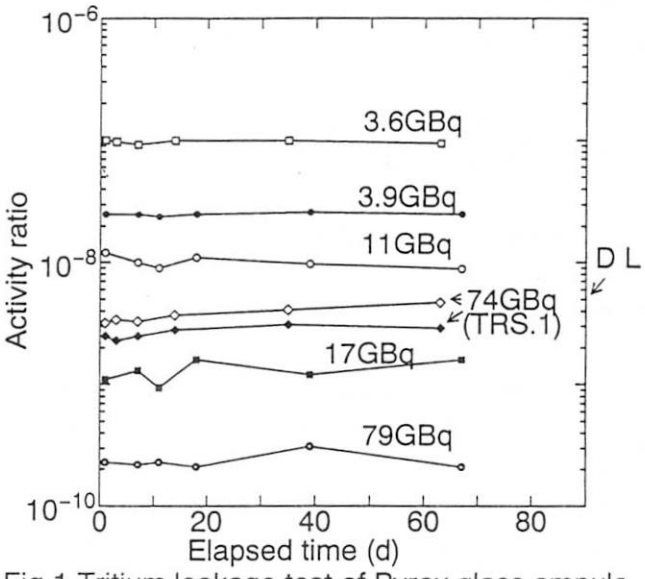


Fig.1 Tritium leakage test of Pyrex glass ampule

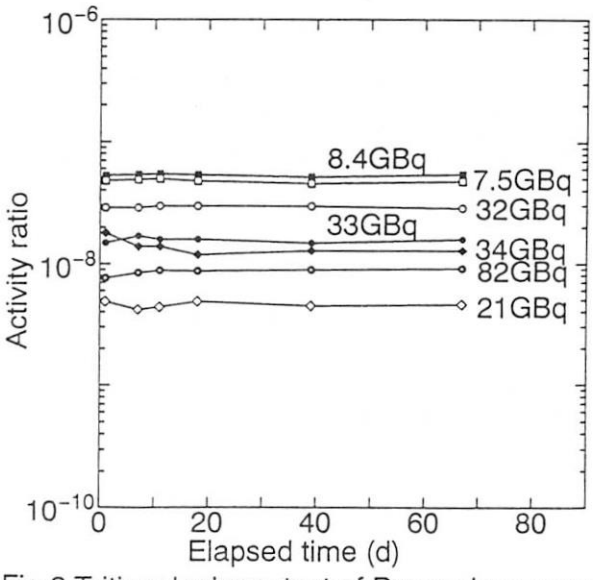


Fig.2 Tritium leakage test of Pyrex glass ampule

3．まとめ及び今後の方針

トリチウム廃液のアンプル保管については，封入および保管時における問題点を解決したので，放射線施設での一時的な保管方法として確立されたと考えられる。

日本アイソトープ協会と，今後のトリチウム水廃液の集荷，処理・処分方法について検討した結果，次の手順で解決をはかることになった。

1）各施設で保管されている高濃度トリチウム水廃液の保管実態を調査し，それぞれ個別に集荷し，処理する具体的な方策を考える。

2）今後新たに生じる高濃度トリチウム水廃液については，日本アイソトープ協会に委託廃棄するための取扱者への指針を作成することとし，日本アイソトープ協会と共同でその試案を作成することになった。

4．成果の発表

学会発表

1）野川憲夫，大野真理子，巻出義紘，井尻憲一，森川尚威 1994年 第31回理工学における同位元素研究発表会

Measurement of Neutron Capture Cross Section of Radioactive Waste Nuclide

放射性廃棄物核種の中性子吸収断面積の測定

Toshio Katoh[1], Yoshimune Ogata[2], Hideo Harada[3], Shoji Nakamura[3],
加藤敏郎, 緒方良至, 原田秀郎,, 中村詔司
Masakazu Tanase[4], Yuichi Hatsukawa[4]
棚瀬正和, 初川雄一
[1]Department of Nuclear Engineering, Nagoya University, 名古屋大学工学部
at present: Gifu College of Medical Technology, 岐阜医療技術短期大学
[2]Radioisotope Center, Nagoya University, 名古屋大学アイソトープセンター
[3]Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corp., Tokai,
動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所
[4]Japan Atomic Energy Research Institute, 日本原子力研究所

1. Introduction

Accurate neutron cross sections of radioactive waste nuclide are required for the research on nuclear transmutation method.

The purpose of the present work is to measure neutron capture cross sections and resonance integrals of fission product nuclide. In this year, we designed an experiment to measure the cross section and the resonance integral of a long-lived fission nuclide, ^{135}Cs. We found, however, that it was necessary to develop a proper flux monitor for a long term irradiation. Then, we made measurements of the thermal neutron cross section of Nb wires and this was the work of this year.

2. Experiment

Targets of Nb wires were prepared for the measurements. The amount of Nb were about 100 mg(about 5.8 mm in length). The thermal neutron irradiation of the Nb target was performed at the pneumatic tube facility of JRR-4 reactor of Japan Atomic Energy Research Institute. The thermal neutron flux at the irradiation position was monitored with monitor wires, Co/Al and Au/Al. The characteristics of the target and the monitor wires are listed in Table 1.

The neutron irradiation of the target were made for 2 hours together with the monitor wires. A sliding Cd shield system was equipped at the pneumatic tube facility. The Cd shield was used when it was required to reduce the thermal neutron flux at the irradiation position. Measurement of produced activity was carried out using a high purity Ge detector with a 90% relative efficiency combined with a fast data acquisition system. The time interval of the gamma-ray measurement was adjusted for each sample so that the total count was over 1×10^4.

Table 1. Characteristics of the target and the monitors

Materials	Diameter(mm)	Purity (%)
0.112%Au/Al	0.510	99.9845
0.46% Co/Al	0.381	99.9313
Nb	0.508	99.96

Facility and Instruments:
JRR-4 pneumatic tube facility of JAERI,
A high efficiency Ge detector

Research Field:
Nuclear physics and Nuclear data

3. Analysis and Result

The observed gamma-ray spectra give reaction rates, R, to produce ^{60}Co, ^{198}Au and ^{94}Nb. The relation between the reaction rate R and the thermal neutron cross section σ_0 can be written in a simplified notation as follows:

$$R/\sigma_0 = \phi_1 + \phi_2 s_0, \quad (1)$$

for irradiation without a Cd shield,

$$R'/\sigma_0 = \phi_1' + \phi_2' s_0, \quad (2)$$

for irradiation within a Cd shield.

The simplified flux factors, $\phi_{1,2}$ and $\phi_{1,2}'$, were determined using R and R' values of flux monitors. The s_0 is defined by

$$s_0 = 2I_0'/(\pi^{1/2}\sigma_0) \quad (3)$$

where, I_0' means the resonance integral after subtracting the 1/v component.

The obtained simplified fluxes are shown in Table 2.

Because Eqs.(1) and (2) give a relation

$$s_0 = \frac{\phi_1 - \phi_1'(R/R')}{\phi_2 - \phi_2'(R/R')}, \quad (4)$$

the value of s_0 of the $^{93}Nb(n, \gamma)^{94}Nb$ reaction is deduced from the ratio, R/R', of the reaction.

The value of σ_0 of this reaction is then obtained by inserting the s_0 into Eq(1). The resonance integral I_0 can be calculated by assuming the Cd cut-off energy to be 0.5 eV. The resonance integral I_0 is given as

$$I_0 = I_0' + 0.45\sigma_0$$

The result obtained in this experiment are as follows:

$\sigma_0 = 1.11 \pm 0.05$ b, $I_0 = 5.5 \pm 0.5$ b,

for the $^{93}Nb(n,\gamma)^{94}Nb$ reaction.

Measurement of the neutron capture cross section of ^{135}Cs will be done in 1995.

Table 2. Simplified flux of JRR-4 in this experiment

Irradiation type	ϕ_1 or ϕ_1' x 10^{13}(n/(cm^{2}s))	ϕ_2 or ϕ_2'
no Cd	7.790 ± 0.206	0.079 ± 0.023
within Cd	0.018 ± 0.009	0.111 ± 0.004

中性子ビームガイドを用いた中性子吸収反応の核・放射化学への応用

Nuclear and Radiochemical Applications of Neutron Absorption Reactions at the Neutron Beam Guides of JRR-3M

T. Kishikawa, K. Nishimura, S. Noguchi, Faculty of Engineering, Kumamoto University

Y. Ito, RCSNT, The University of Tokyo

C. Yonezawa, H. Matsue, Dept .of Chemistry and Fuel Research, JAERI

H. Nakahara, K. Sueki, W. Sato, K. Kobayashi, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

A. Nakamura, Faculty of Education, Akita University

Y. Sakai, Daido Institute of Technology

Objective of the research was to develope the methods of following items for nuclear and radiochemical applications of neutron capture reactions at the neutron beam guides (for cold and thermal neutrons) of JRR-3M:

1) analysis of geometrically massive samples and its applications;
2) analysis of isotopic abundance and its applications;
3) photopeak analysis for precise measurement of prompt photon energy;
4) analysis of line broadening of prompt gamma-ray and its applications.

Titles of sub-theme, results, prospects and forthcoming schedules are described below.

1. ANALYSIS OF GEOMETRICALLY MASSIVE SAMPLES – Completely Non-Destructive Determination of Major Elements in Clay Pots by PGAA

(H. Nakahara, K. Sueki, W. Sato, K. Kobayashi)

PGAA is suited for the determination of major elements in precious antiques and archeological samples, since it can be applied to a large sample as a whole without breaking it into small pieces. Besides the radioactivity remaining in the samples after analysis is expected to be negligible little. However, for quantitative determination of elements, a large samplebrings about many problems that have to be solved, such as neutron absorption and scattering, and gamma-ray absorption within the sample, and therefore, no work has been reported so far on the completely non-destructive determination method of major elements in a large sample by PGAA.

In order to overcome such problems, a new method is proposed and tested in this work for determinations of major elements relative to some appropriate element which can act as an internal standard in a large sample. The ratio of the photopeak area of E^X of element X to that of E^Y of a reference element Y can be expressed in principle by Eq. (1-1):

$$A^X/A^Y = \frac{n^X \int \phi(E_n, \Omega)\, \mathrm{d}E_n\ \sigma^X(E_n)\, b^X(E^X_\gamma)\, \eta^X(E^X_\gamma, \Omega)}{n^Y \int \phi(E_n, \Omega)\, \mathrm{d}E_n\ \sigma^Y(E_n)\, b^Y(E^Y_\gamma)\, \eta^Y(E^Y_\gamma, \Omega)}. \quad (1\text{-}1)$$

The ratio of $(\sigma\, b)$, a product of the neutron capture cross section and the photon abundance of the gamma-ray in question per neutron capture between X and Y, is a physical quantity that should be accurately observed for the neutron spectrum to be used. Another quantity that is not cancelled between the numerator and the denominator

Facilities and Instruments:
JRR-3M Prompt Gamma-Ray Analysis System

Research Field:
Nuclear Spectrometry, Activation Analysis

in the equation is the relative photopeak efficiency η^X/η^Y. This quantity has to be estimated not only for each sample but also for every irradiation position of the sample relative to the neutron beam and to the gamma-ray detector.

In the present work, a large clay pot supplied by Tomisawa was analyzed to check the applicability of the proposed method to large geometrical samples. Silicon was chosen as an internal reference element and the ratios of (σb) were first determined for the most appropriate gamma-rays of elements, Na, Mg, Al, K, Ca, Tl, Mn and Fe for the thermal neutron beam of JRR-3M by using known amounts of chemical reagents. A relative photopeak efficiency curve for estimation of η^X/η^Y was constructed after each irradiation from the absorbed photopeak areas of gamma-rays of known intensity emitted from Si and Fe.

The observed data were compared with those observed by others using different analytical methods for the same clay pot sample which was broken and powdered. The comparison of results proved that contents of the above major elements in a clay pot could be accurately determined in a completely non-destructive manner by PGAA, if proper calibration and corrections were applied as proposed in this work.

2. ANALYSIS OF ISOTOPIC ABUNDANCE AND ITS APPLICATIONS – Conclusive Methodological Evaluation of Prompt Gamma-Ray Analysis Applied to the Determination of Isotopes of Iron Enriched by Natural Life

(A. Nakamura)

The reliability of this method was determined by making calibration curves based on five samples which contained four isotopes of iron in different molar ratios and were embedded into high purity graphite. The monitored gamma-ray energies of iron isotopes are listed in Table 2-1 with corresponding experimental result including error value of one of five samples.

Table 2-1.

Isotope	Energy [keV]	Net Counts
^{54}Fe	412	29911.8 ± 337.51
^{56}Fe	325	352218.0 ± 4353.96
	367	61429.9 ± 825.07
	896	33818.2 ± 308.65
	920	12964.8 ± 219.93
^{57}Fe	811	18766.2 ± 255.15
	864	4770.78 ± 100.53
^{58}Fe [a]		

a) The peaks for this isotope was not determined because of lack of substance.

As each peak was appeared on the peaceful base-line, simple Gaussian curve fitting method was employed in determining the area of characteristic gamma-ray peaks. For the regression analysis of four Gaussian parameters, 25 points of data were used in iteration processes.

Based on the evidences obtained from the detailed determinations, several conclusions were derived:

(1) Unfortunately, the isotopic ratio of iron, ^{54}Fe/^{56}Fe, could not be determined by this method. Not knowing the real reason for this at this moment, the calibration curve of ^{54}Fe/^{56}Fe ratio was not successful. One possible explanation is the existence of isobaric analogous state in the region of the excited energy levels of ^{55}Fe produced in the process of absorption of neutron by ^{54}Fe. This, however, might not be plausible as the actual half-width of gamma-ray observed by Ge transistor detector. The survey for this reason is still underway.

(2) In case of determination of the isotopic ratio of ^{57}Fe/^{56}Fe, is quite fruitful. By this method, ^{57}Fe/^{56}Fe ratio can be determined with accuracy of permill which is comparable to the ordinary mass analysis that destroys whole the samples.

(3) About the information for the ratio of ^{58}Fe/^{56}Fe was not conclusive. As mentioned above, because of high price of enriched ^{58}Fe, we did not employed the sample contained enough amount of ^{58}Fe.

(4) This method to the analysis of isotopic ratio of ^{57}Fe/^{56}Fe was applied to meteorite and hematite samples to be revealed the differences in ^{57}Fe/^{56}Fe ratio from sample to sample, Details are preparing for the publication.

3. PHOTOPEAK ANALYSIS FOR PRECISE MEASUREMENT OF PROMPT PHOTON ENERGY – An Importance of Instrument Function on a New Energy Calibration Method

(T. Kishikawa, K. Nishimura, S. Noguchi)

The instrument function deals with the new scope that the centroid of a normal distribution folded in the insrument function, instead of the position of the peak maximum, or the peak position, is the intrinsic position corresponding to the reference energy basing on laser wavelength wsith the voltage–wavelength conversion factor of $1.239842244 \times 10^{-6}$ eV m ± 0.3 ppm.

The concept of the instrument function is as follows: A photon with energy E incident on a HPGe or Ge(Li) detector generates electron-hole pairs. Fluctuation of the number of the electron-hole pairs, namely the charge carriers, is expressed in the normal distribution (ND). On the other hand fluctuation due to random loss of the charge carriers by trapping is expressed in terms of the random escape probability density distribution (REPDED) Convolution of these probability density distributions generates the instrument function. The instrument function is a transfer function of the input signal function to generate the output signal function. Therefore if the input signal shape function of a transition photon is a delta function, then the output shape function must be the same as the instrument function. Based on the concept of the instrument function, energy calibration must calibrate E to the centroid (x_C) of the ND, instead of a position (x_p) of the peak maximum.

The spectrometer system should be calibrated prior to measurement of standard or sample source(s). To establish energy calibration, one have to perform non-proportionality correction for the detection system, namely the system calibratio. The system calibration can be performed by using a precision pulser. The performance is based on the convolution nature of the ND (source) and the ND (electronic noise) giving the ND (compound) with identical centroids:

$$x_{C,\,comp} = x_{C,\,source} = x_{C,\,electronic\ noise}. \qquad (3\text{-}1)$$

For interpolation of the system calibration curve we applied the smooth spline function. As a measure of smoothing we introduced the smoothing evaluation function:

$$\sigma(g) = \sum_{i=1}^{n} w_i [f(x_i) - y_i]^2 + g \int_1^n [f^{(m)}(x)]^2 \, dx, \qquad (3\text{-}2)$$

where g ($0 \leq g < \infty$) is the smoothing parameter. The optimum value of g can be obtained based on criterion for fitting, named trend $R(g)$:

$$R(g) = \sum_{k=2}^{n} \{y_{k+1} - f(x_{k+p}, g)\} \{ y_k - f(x_k, g)\}. \qquad (3\text{-}3)$$

Typical example of the trend curves for the prompt gamma-ray analyzer is shown in Fig. 3-1. From the minimum position we obtain the optimum smoothing parameter.

4. ANALYSIS OF LINE BROADENING OF PROMPT GAMMA-RAY AND ITS APPLICATIONS – Ranges of ^{7}Li Produced in the ^{10}B(n, α)^7*Li Reaction by Analysis of Line Broadening of Prompt γ Rays

(Y. Sakai)

Boron neutron capture therapy (BNCT) is one of the radiation therapies for cancers. In BNCT, boron compounds are injected into tumor tissue, to which thermal neutrons are subsequently irradiated to induce the ^{10}B(n, α)^7*Li reaction, leading to the destruction of the tumor by the highly energetic α particle and ^{7}*Li (or ^{7}Li) ions.

The range of such a particle (or ion) is one of the important factors in the therapy. The prompt γ-ray at 478 keV from ^{7}*Li produced in the ^{10}B(n, α)^7*Li is always observed in an extremely broadened line-shape, which was proved to be due to the Doppler effect in ^{7}*Li in flight with the high recoil energy (840 keV) in our previous works. We also revealed that the extent of the broadening should be related to the velocity degradation of ^{7}*Li in matter.

In the present study, we measured the prompt γ-ray in aqueous solution of boron compounds with the measurement system constructed at JRR-3M in JAERI, and analyzed the line shape in order to evaluate a degradation

constant D of ^{7}*Li. Velocity degradation is expressed in the following equation:

$$v(t) = v_0 \exp(-Dt), \quad (4\text{-}1)$$

where v_0 is the initial velocity of ^{7}*Li (4.8 x 108 cm/s). The range R of ^{7}*Li is assumed to be calculated as follows:

$$R = v_0 \int_0^{\infty} \exp(-Dt)\, dt. \quad (4\text{-}2)$$

The range was obtained to be 3.9 μm, while 4.8 μm is used as an appropriate value in BNCT.

Publications

1) H. Nakahara et al., Non-destructive determination of major elements in clay pots by PGAA, The 3rd RCSNT Symp. on Prompt Gamma-Ray Analysis (Tokai, March 1995).
2) A. Nakamura, Studies on analysis of Fe isotopes by activation analysis, Tohoku District Joint Conference of the Seven Chemical Societies (Akita, October 1994).
3) A. Nakamura, Isotope analysis of iron in animals and plants, The 3rd RCSNT Symp. on Prompt Gamma-Ray Analysis (Tokai, March 1995).
4) T. Kishikawa et al., Gamma-ray spectrometry with a Ge detector: an importance of instrument function on a new energy calibration method, Nucl. Instrum. and Meth. A353 (1994) 285-290.
5) T. Kishikawa, C. Yonezawa, H. Matsue and H. Sawahata, System calibration for photon spectrometers, The 9th Workshop on Radiation Detectors and Their Uses (Tsukuba, January 1995).
6) T. Kishikawa, C. Yonezawa, H. Matsue and H. Sawahata, System calibration for photon spectrometers, in Radiation Detectors and Their Uses, Nat. Lab. for High Energy Phys. (1995) (in press).
7) T. Kishikawa, C. Yonezawa, H. Matsue Y. Ito and H. Sawahata, Effect of bremsstrahlung and Compton-electron summing on Ge-detector photopeak line shapes, ICRM'95 Int'l. Symp. on Radionuclide Metrology and its Applications (Paris, May 1995).
8) T. Kishikawa, C. Yonezawa, H. Matsue Y. Ito and H. Sawahata, Effect of bremsstrahlung and Compton-electron induced summing on Ge-detector photopeak shapes, Nucl. Instr. and Meth. A, (in press).
9) Y. Sakai et al., Measurement and analysis of the line shape of prompt γ-rays from recoiling ^{7}*Li produced in the ^{10}B(n, α)^{7}*Li reaction, Nucl. Instr. and Meth. A353 (1994) 699.
10) Y. Sakai et al., Ranges of ^{7}Li produced in ^{10}B(n, α)^{7}*Li reaction, Radiochim. Acta, (in press).

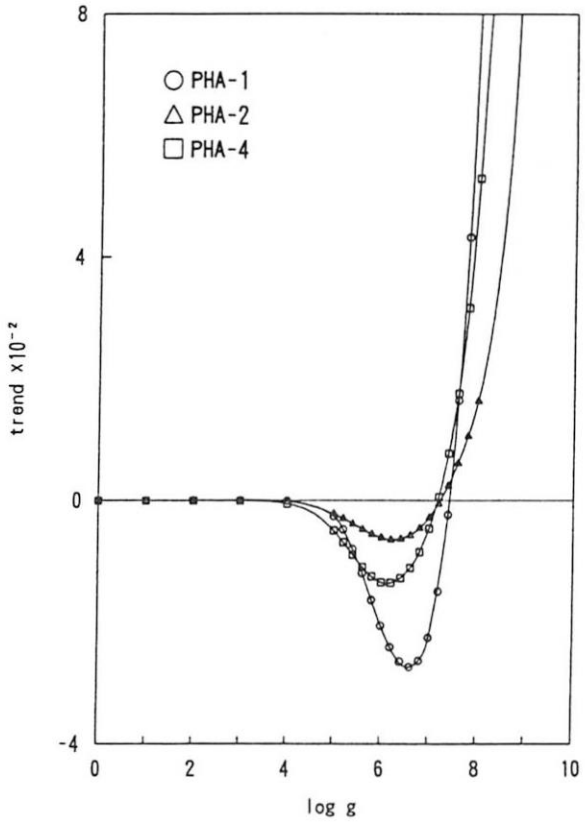


Fig. 3-1.

Neutron Activation Analysis of Ultra-trace Elements (II)

極微量元素の中性子放射化分析 (II)

M. Ebihara[1], S. Hirai[2], S. Suzuki[2], Y. Okada[2], Y. Sakai[3],
T. Tomizawa[4], T. Kurosawa[5], C. Yonezawa[6]

海老原充[1]・平井昭司[2]・鈴木章悟[2]・岡田往子[2]・酒井陽一[3]
富沢威[4]・黒沢達也[5]・米沢仲四郎[6]

[1]Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University
[2]Atomic Energy Research Institute, Musashi University of Technology
[3]Daido University of Technology
[4]Keio University
[5]Radiation Application Development Association
[6]JAERI, Tokai Establishment

[1]東京都立大学理学部・[2]武蔵工業大学原子力研究所・[3]大同工業大学化学科・
[4]慶応大学文学部・[5]（社）放射線照射振興協会・[6]日本原子力研究所東海研究所

1. Introduction

One of the challenging sciences towards 21st century is a mission to the space. There are several programs concerning the space mission in the world and even in Japan. We have just collaborated with US scientist in the mission program named "Suess-Urey (SU) mission" submitted to NASA. A major goal of this program is to complete the work begun by Suess and Urey by placing knowledge of the average isotopic and elemental composition of the solar system on a firm observational, interpretational and philosophical basis. This will be completed by returning solar matter for analysis in ground-based laboratories.

In SU program, solar wind is planned to be collected on the ultra-pure material (collector), which will be then returned to the earth. Solar wind consists of charged particles emitted from the sun. These particles are implanted to the collector material with exposing to the sun. In order to obtain meaningful data of both isotopic and elemental abundances of the elements, the material used for collector need to be ultra-pure. In this year, we evaluated a level of impurities for silicon metal produced for semiconductor industries. Neutron activation must be the most suitable technique for this evaluation and the most reliable method for the determination of elemental abundances of solar wind when the mission is realized.

2. Experimental

A high purity silicon core sample was irradiated at HR-2 of the JRR-3M for 50 h. An Al-Co monitor sample (total weight: 7.51 mg, Co: 0.116 %) was simultaneously irradiated along with the silicon sample. After irradiation, the silicon sample was etched with HF for decontaminating impurities stuck on the sample wall. The silicon sample was measured for 2 x 10^5 s after a cooling interval of 1 month with a Ge detector. To obtaining absolute activities, efficiency calibration was performed by using a known activity of ^{152}Eu. The solution containing 1.9 x 10^3 Bq was taken into the container having the same geometry as that of the silicone cone.

3. Results and Discussion

Table 1 shows the results for (potential) impurities. Only Au was determined and upper limit values were obtained for the other elements. Except Fe, the other elements can be determined in ppt level under these experimental conditions. Expected abundances of these elements accumulated on the collector surface installed on the spacecraft are almost at the same level as, or slightly higher than, the present upper limit values. In order to lower the upper limit values, a sample is to be irradiated for longer time and counted with high efficiency detector at the low level counting facility. This kind of experiment will be continuously planned in 1995 and hereafter.

Table 1. Impurities in high-purity Si metal

element	ppt	element	ppt	element	ppt
Sc	<0.0063	Ag	<0.39	Lu	<0.15
Cr	<1.8	Sb	<0.16	Hf	<0.092
Fe	<74	Ce	<1.5	Ta	<0.13
Co	<0.11	Eu	<0.030	Au	1.5
Zn	<2.7	Yb	<0.24		

Facilities and instruments

JRR-3M (HR-2)

Research field

Cosmochemistry, Material Sciences

即発γ線分析の宇宙・地球・環境・人文科学への応用

Application of the prompt gammma-ray analysis to cosmo-,geo-,environmintal and cultural sciences

木村　幹　　青山学院大学　理工学部
K.Kimura; College of Science andEngineering, Aoyama Gakuin University
海老原　充　　東京都立大学　理学部
M.Ebihara; Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University
薬袋　佳孝　　東京大学　理学部
Y.Minai; Faculty of Science, The University of Tokyo
富沢　威　　慶應義塾大学　文学部
T.Tomizawa; Faculty of Literature, Keio University
福岡　孝昭　　学習院大学　理学部
T.Fukuoka; Faculty of Science, Gakushuin University
松尾　基之　　東京大学　農学部
M.Matsuo; Department of Agriculture,The University of Tokyo
平井　昭司　　武蔵工業大学　原子力研究所
S.Hirai; Atomic Energy Research Institute, Musashi University of Technology
森崎　重充　　東京都立大学　理学部
S.Morisaki; Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University
原沢　進　　立教大学　原子力研究所
S.Harasawa; Atomic Energy Research Institute, St. Paul University

1.研究目的

即発γ線分析の特長であるH、B、S、Cdなどをはじめとする多元素の定量を、各種の宇宙、地球、環境および人文科学の諸試料について行う。本定量法については、基本的な中性子フルエンス率の変動測定、個別標準試料による～24元素の定量感度測定は実施担当の原研側で行われてきており、これをきわめて少量の試料や分布パタンを求めることが必要な多数試料など貴重な実際試料に定量の正確度を上げつつ適用する。

2.研究内容

本分析法の実試料について、その研究内容を標題の分野別に記す。

（1）宇宙科学：隕石（海老原、福岡ほか）への適用。特に始源的コンドライト隕石の元素組成を求めて太陽系の元素存在度を推定する。

（2）地球科学：火山岩（福岡ほか）、温泉沈殿物、電気石（木村ほか）、天然水晶（平井ほか）、海底堆積物（薬袋ほか）への適用、火山岩のHおよびBの定量、特にこれら定量のための標準試料の詳細な検討、温泉沈殿物中のBの移行挙動の解明、電気石の組成決定、水晶の産状とH含量の関係の解明、海底堆積物の多元素定量を行う。

（3）環境科学：マイマイ殻（松尾ほか）、アルマイト皮膜（森崎ほか）、コンクリート（原沢ほか）

JRR-3M、PGA、即発γ線分析

への適用。マイマイ殻およびマイマイ生息地域土壌中のCd濃度の決定とマイマイ殻を環境指標として用いる環境汚染評価の可能性の検討、アルマイト皮膜中のH、B、S濃度、特にその皮膜深さ方向の分布測定、コンクリート中水分量測定の検討を行う。

（4）人文科学：考古学試料(富沢ほか）への適用。考古学的試料中特に小玉を中心とするガラス試料につき多元素定量を行う。

3.研究成果

（1）宇宙科学：始源的なC1、CMコンドライト及び日本に落下したオーディナリコンドライトについて、非破壊中性子放射化分析では定量困難なH、Si、S、Cl、等の定量が可能であった。Bの定量値は隕石間の変動が大きく、Sとの間に相関は認められなかった。

（2）地球科学：火山岩、電気石などへの適用では、関連してHおよびBについて各種標準試料が検討され（SiO2+コハク酸、SiO2+シュウ酸、SiO2+ホウ酸）、濃度に対応した検量線が得られない場合があること、Bを含むHの標準試料（ホウ酸、ほう砂、テトラフェニルホウ酸塩）については形状による効果が考えられる場合があることなどが指摘された。一方天然鉱物セリサイト（絹雲母、H2O含量4.59%）はHの実用的標準として有効であることがわかった。またBのγスペクトルピークを妨害するNaの補正係数として、重複しないNaの91keVピークの値×0.86が与えられた。天然水晶についてはペグマタイト鉱床からの17検体、熱水系鉱床からの11検体、その他の鉱床からの12検体、合計40検体のH含量が求められ、幾何平均値はそれぞれ150、180、170ppmであり、生成過程で熱水の影響を受けていない（ペグマタイト）、いる（熱水）の違いによる水晶中の水分含量には特徴的な大きな差について、Si、Fe、Ti、Na、Kなど主要成分元素ならびにCl、B、Gd、Smなどの定量が行われ、陸源性物質の寄与の度合いとB含量との関係が検討された。

（3）環境科学：マイマイの殻について、主成分の炭酸カルシウムのほかに不純物としてB、S、Cd等が含まれることがわかり、このうちCdについては土壌中のCd濃度とマイマイ殻中のCd濃度との間に0.90の高い正の相関係数が得られ、マイマイ殻中のCdが環境指標となる可能性が示唆された。ポーラス型及びバリヤー型アルミニウム陽極酸化皮膜についてのH、B、S濃度の深さ方向の定量結果では、B、Sは電解液/酸価皮膜界面から取り込まれ、皮膜中央部まで分布していたが、さらに深部には認められず、一方Hは皮膜全体に分布していることが明らかとなった。またHの標準としてはフェナントレン、アントレセンが有効であった。またコンクリート試料中のHの定量が行われた。

（4）人文科学：小玉を中心とする考古学ガラス試料について、非破壊中性子放射化分析と相補う形でB、Si等多元素の定量が試みられ、前年度の定性段階から定量の段階に入っている。

本分析法がその特徴であるH、B、S、Cdをはじめとする多元素の定量に関して多種多数の試料に適用され有用であることがますます確かめられた。特にHの定量については、きわめて少量の試料でも本法の高い感度から分析可能であることがわかり、本装置においては多量の試料を必要とすることによる水素の増感効果はないとみてよいことも確認された。H、あるいはH、Bを含む標準試料の実測と実試料への適用は、正確さの点でさらに経験を積み上げ、理論的解析とともに検討を加える必要があると考えられる。

中性子ラジオグラフィ

総括責任者　小林久夫（立教大学・原子力研究所　教授）

中性子ラジオグラフィ技術の基本部分は、１９６０年代にはすでに確立されており、国外においては、この技術が如何に活用され、実用されているかに興味の中心がおかれている。

ＪＲＲ－３Mにおいては、従来より２桁高い10^8の中性子束密度を有する、照射設備および冷中性子照射設備が設置され、申性子ラジオグラフィ研究に供されている。本一般研究においては、これら二つの施設を中心に、高中性子束密度、あるいは冷中性子線を用いての新しい実用化のための基礎的な研究と、新しい研究分野への応用研究が中心となって実施されている。

本年度における協力研究は、中性子ラジオグラフィに要求される基礎データ取得に関する研究（４２１４）、特性および基礎技術の高度化に関連する研究（４２０９，４２１０）、電子撮像技術開発研究（４２１５）、の各研究グループによる基礎的な研究、および他学問分野への応用研究（４２０７）と、より実用化に結びつき得る分野への応用研究（４２０８，４２１１新規，４２１２新規，４２１３）、の計９件によって実施された。

本原研共同利用施設で得られる高中性子束密度でなければ実現困難と思われる研究は、高速度撮像研究（４２１０）およびＣＴ撮像研究（４２０９，４２１１）、高中性子束度の特長を生かした研究は、動態研究（４２０８，４２１０，４２１１）、高中性子束密度および熱・冷中性子線と線質の多様性を用いた研究は、基礎技術開発研究（４２０９）及び基礎データ取得研究（４２１４）であるが、各々有効に実施され所定の成果を上げている。

以上、本年度実施された、本研究分野における一般協力研究を概観すると、高中性子束密度および多様な線質を利用した本格的な研究が、広範に実施されるようになっているといえる。テーマも広い範囲におよんでおり、中性子ラジオグラフィの特色を有効に引き出しつつあると考えられる。その成果も論文、国際会議等で広く公表されており、着実に上がりつつあるといえる。特に、最高毎秒1000フレームという高速度撮影法の開発、流動体の三次元ＣＴ撮影法の開発、これらを支える高性能撮像装置の開発等の研究は、新しい可能性を提供する。次年度以降のより一層の発展を期待したい。

Images of Soybean Root with High Aluminum Content in Soil and Cowpea Water Storing Tissue by Neutron Radiography

中性子ラジオグラフィによる高濃度アルミニウムを含む土壌中のダイズの根の像並びにササゲの貯水組織について

Tomoko M. Nakanishi, Maiko Mori, Tadashi Kitamura and Ryuichi Ishii
Faculty of Agriculture, The Univ. of Tokyo

We habe been trying to get the non-destructive plant image by neutron radiography (NR). This year, not only the morphological change or water movement in the vicinity of root, but also the images of upper part of the plant were able to be obtained. In this report, we are going to describe the latter experimen in detail rather than the former one, since the method of the former research has been described before.

1. Identification of Water Storage Tissue in the Cowpea Stem

1-1. Introduction

Cowpea (*Vigna unguichulata* Walp) is one of the most drought tolerant species among the edible pulse crops. It has been suggested that at the lower part of the stem in cowpea plants, parenchymatous tissue has been developed, and that this tissue might be playing the water storing function as the mechanism of drought tolerance. This function, however, has not been identified so far. In this study, using the method of neutron radiography (NR), we tried to distinguish the parenchymatous tissue in the internode of the stem between primary leaves and the first trifoliate leaves as the potential water storing tissue.

1-2. Materials and Methods

Cowpea, common bean (*Phaseolus vulgaris*, L.) and soybean (*Glycine max* Merr.) were used to compare the drought tolerance.

First of all the photosynthesis rate of the leaves were measured by a portable photosynthesis measuring apparatus (LCA-3, ADC Co.), four days after the water depleting treatment. The light intensity was 1000-1500mmol/m^2・sec, which was sufficient enough to attain the saturated photosynthesis activity. The CO_2 concentration while the plant growth was regulated to be 340-360ppm by the continuous inlet flow (about 2000ml/m) of the mixed gas (5%CO_2 and 95%N_2).

To perform the NR, three kinds of beans, under the same drought conditions as cited above, were taken to JAERI. The plant samples were fixed to an aluminum cassette, where a gadrinium converter, with 25 μm in thickness, and

---

Facilities and Instruments
NR Facility (Tokai JRR-3M)

Research Field
Neutron Radiography

an X-ray film (Kodak SR) were sealed in vacuum. Then the thermal neutron beam from JRR3-M outlet was irradiated for 19 seconds. The total neutron flux was 1.9×10^7 n/cm^2. After irradiation, the exposed X-ray film was developed and the whiteness of the image was scanned by a scanner (Sharp, JX-325M).

1-3. Results and Discussion

Figure 1 shows the leaf photosynthesis before and after the depleting treatment of water in three plant species. The photosynthesis rates are the relative values to those before depleting treatment of each sample. As is shown in the figure, photosynthesis rate of the cowpea, both after and before the depleting treatment, tends to be higher than the other bean species.

Figure 2 ahows the NR image of cowpea, soybean and common bean. From the figure only the cowpea showed a high water content at the stem between primary leaves and first trifoliate leaves, suggesting the high potential to the drought tolerance. When the part was magnified the water distribution was more clearly indicated(Fig. 3). The cross section of the stem between primary leaves and first trifoliate leaves(a) and that between first trifoliate leaves and the second leaves(b) of cowpea and common bean are shown in Figure 4. Comparing the figures 3 and 4, the water storage seems to be derived by the development of parenchyma since the morphological images of Fig. 4(a) and (b) are similar.

Fig. 5 shows the cowpea after heat treatment (about 40℃ for 30min.). From the figure the stem between primary leaves and first trifoliate leaves seems to store considerable amount of water after the treatment(a). The analysis of the images, Figures 2 and 4 is now under process.

2.Images of Soybean Root with High Aluminum Content of the Soil

Amorphos aluminum oxide was prepared and added to the soil to be 1, 5 and 10%. No growth of the soybean root nor the water movement in the vicinity of the root was confirmed by NR(data not sown).

References

1. M.Mori: Master Thesis of Univ. of Tokyo (Fac. of Agriculture)
2. T.M.Nakanishi et al. Radioisotopes, 43, 451-456 (1994)
3. 中西友子 植物の化学調節 29, 182-190 (1994)
4. 中西友子 農業と園芸 70, 62-68 (1995)

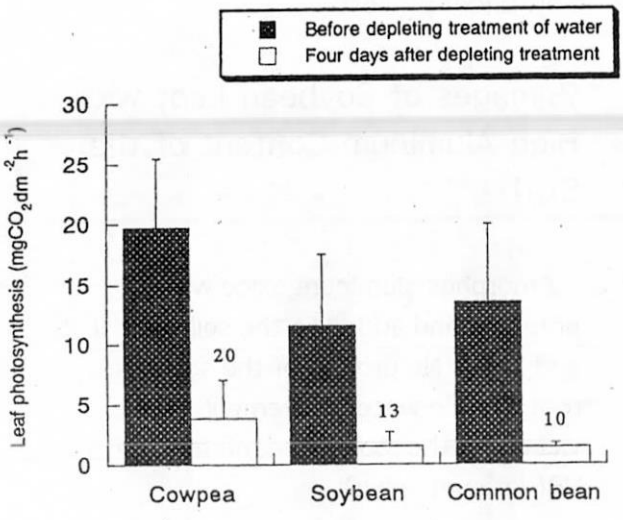


Fig.1

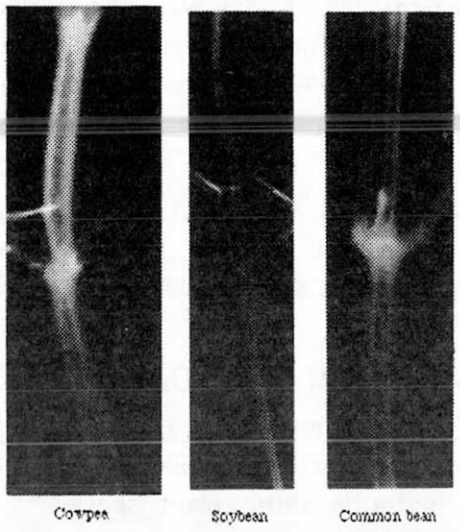
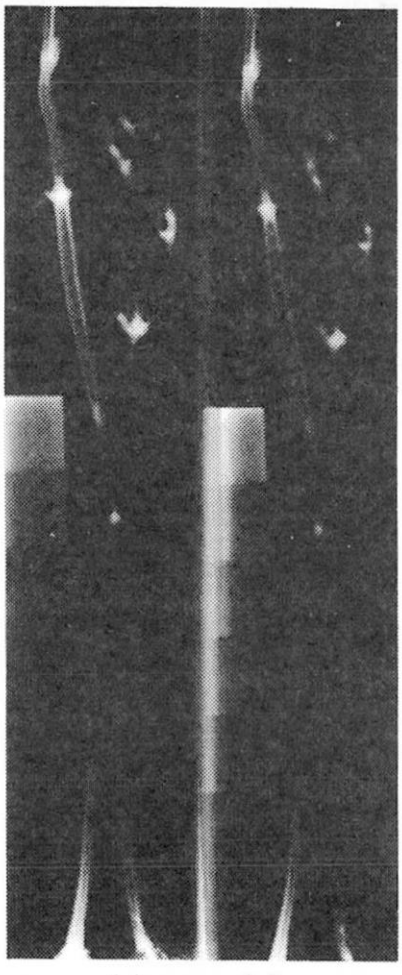


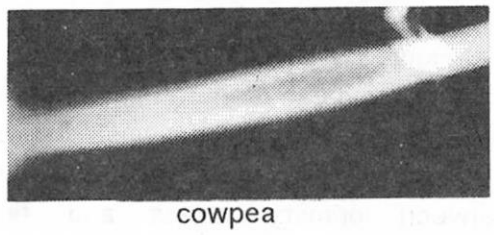
Fig.2



(a) (b)

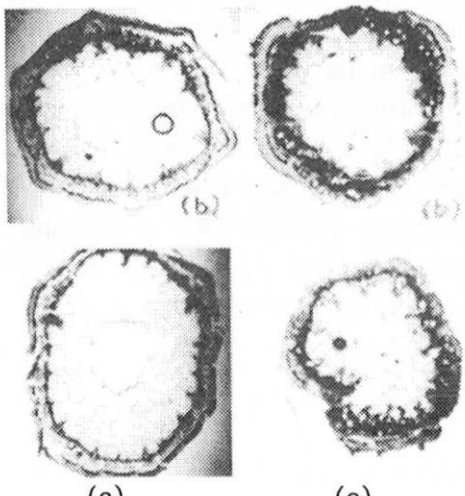
cowpea

Fig.5



cowpea

Fig.3



(a) (a)

cowpea common bean

Fig.4

研究課題 流路内の非一様加熱下における熱対流に関する研究

Thermal Convection due to Non-uniform Heating in a Channel

K. Ichimiya[1], T. Kunugi[2], Y. Sakamoto[1]
[1] Facuty of Engineering, Yamanashi University
[2] Tokai Establishment, JAERI

Introduction

Mixed convection has relation to the heat flow in a nuclear reactor and a heat exchanger. We have analyzed three dimensional laminar mixed convection in a horizontal square channel with peripheral constant wall temperature. Last year, we found the separation bubble on the upper wall and the elongation to the upward region. In the present study, We obtained the heat transfer and flow characteristics. Additionally, thermal performance was also evaluated in the relation of the heat transfer enhancement and the pressure drop.

Numerical Analysis

The unsteady three dimensional governing equations (mass, momentum and energy) were solved numerically using the SIMPLE algorithm. The upwind-difference formula (QUICK) was applied to the approximation of the convection terms to minimize the numerical diffusion effect. The calculation was performed for Reynolds number Re=100, Prandtl number Pr=0.72 and ratio of Grashof number and Reynolds number squared, Gr/Re^2=0, 1, 5, 10, 20, 30 and 50.

Flow Configuration

Figure 1 shows the streaklines for Gr/Re^2=50 to examine the three dimensional behavior of the flow. The fluid rises up along the side walls, impinges to the upper wall and falls down from the center of the upper wall. A pair of spiral vortices are generated in the longitudinal direction. The high temperature stagnant region is also generated with increase of Gr/Re^2. The fluid near the upper wall flows backwards and brings on a separated bubble. In the case of Gr/Re^2=50, the back flow region expands and flow passage of the main flow is reduced. This block phenomenon results in the acceleration of the main flow near the bottom wall and the enhancement of the local heat transfer.

The intensity of the secondary flow increases and the position of maximum value approaches to the inlet with increase of Gr/Re^2.

Heat Transfer Characteristics

Figure 2 denotes the local Nusselt number on the upper and bottom wall for Gr/Re^2=20. The local heat transfer on the bottom wall is larger than that on the upper wall. This is because the main flow is deviated toward the channel bottom by the secondary flow, therefore increasing temperature gradient of X-direction on the bottom wall. The peak of the local Nusselt number increases and the position moves to the inlet with increase of Gr/Re^2. We can find two peaks on the bottomof X=1.5 corresponding to a pair of the spiral flow. The position of minimum Nusselt number on the upper wall approaches to the inlet with increase of Gr/Re^2.

Thermal performance

Figure 3 shows the mean Nusselt number, Num and the difference pressure between X=0 and X=20, in semi-logarithmic coordinate. The mean Nusselt number increases linearly and

Facility
Thermal Application System

Research Field
Nuclear Engineering, Heat Removal

pressure difference changes in non-linear form.

Figure 4 shows thermal performance. The evaluation was performed as the relationship between the heat transfer increase and the ratio of pressure loss. High performance of low pressure and high heat transfer was obtained in $10<Gr/Re^2<20$.

Forthcoming Research

We are experimentally examing on the effect of the non-uniformity of thermal conditions.

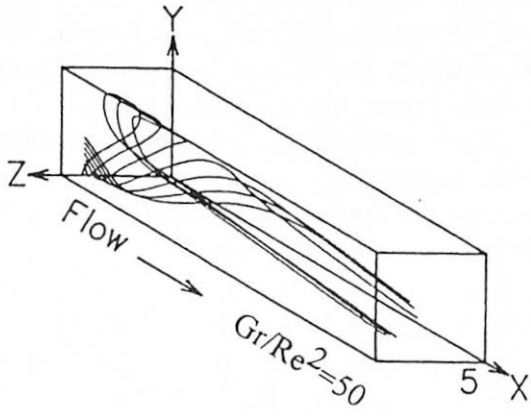


Fig.1 Streaklines

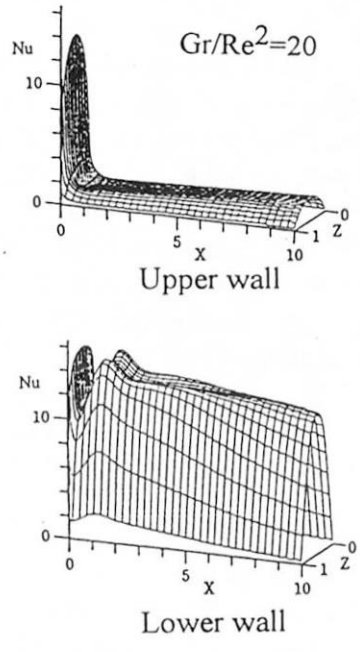


Fig.2 Local Nusselt number

Publication

1) Kunugi, T., Ichimiya, K. and Sakamoto, Y., "Effects of Three Dimensional Flow Separation Due to Non-uniform Heating of Laminar Mixed Convection in a Square Channel", Proceedings of the 10th International Heat Transfer Conference (Brighton), Vol.5, pp.501-506 (1994).

2) Ichimiya, K., Kunugi, T. and Sakamoto, Y., "Three Dimensional Flow Effects on Laminar Mixed Convection in a Square Channel with Constant Wall Temperature", Proceedings of the 4th ASME/JSME Thermal Engineering Joint Conference (Hawaii), Vol.1, pp.131-138 (1995).

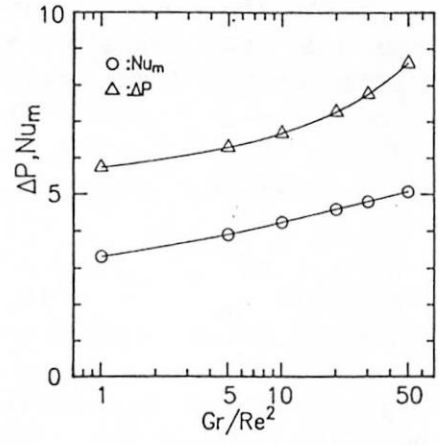


Fig.3 Mean Nusselt number and pressure drop

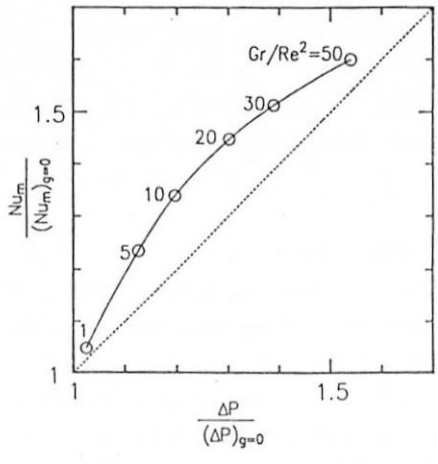


Fig.4 Thermal performance

Development of high quality neutron Radiography technique using high flux thermal and cold neutrons of JRR-3M(III)

ＪＲＲ－３Ｍ高束熱・冷中性子を用いた高性能中性子ラジオグラフィ技術の開発（３）

M.Tamaki, Y.Tsuji, K.Ohkubo, M.Oda, K.Takahashi, Sh.Matsueda, Sh.Hara, K.Tasaka
Graduate School of Engineering, Nagoya University

1. Introduction

In order to develop the neutron radiography techniques for the application to the scientific analysis, systematic study on the quantitative neutron radiography was conducted. Five research subjects using neutron radiography facilities of JRR-3M was intensively investigated.

2. Micro neutron radiography

In order to simulate the quantitative neutron radiography using a micro-honeycomb collimator, a mini-honeycomb collimator was fabricated. Base material of the mini-honeycomb was made of a ceramics. It was coated by gadolinium compound as neutron absorbing material. The characterization was examined by the conventional film method. The results concerned to the quantitativeness by the removal of the scattered neutron was obtained.

3. Gamma-ray fogging included in neutron radiography image

Double film method was proposed for the evaluation of the overlapped gamma-ray fogging in the neutron radiography image. One film was imaged by neutron and gamma-ray. Another film was imaged only by gamma-ray. The differential between two film images corresponded to the neutron image itself. Very high quantitativeness was confirmed for the processed result by the double film method combined with scattered neutron absorbing honeycomb collimator method.

4. Spectrum shift effect in cold neutron radiography

In cold neutron radiography, image which contains interesting information due to Brag cut off scattering in the objective samples. Softening and hardening of the cold neutron spectrum was observed clearly. Using this effect, the spectrum shift of the cold neutron beam was verified by lead, beryllium and graphite filters. According to the energy dependence of the total neutron cross section, softening and hardening of the cold neutron beam was experimentally confirmed for the neutron after through the filters. Thermal neutron beam also took place of spectrum shift by filtering through thick lead.

5. Field formation of condensed matter fusion

Dynamic diffusing behavior of hydrogen and its isotopes in metallic materials has an important role in its physical characteristics for the use as the conventional fusion reactor material as well as the condensed fusion field like as cold fusion, cluster-impact fusion and muon-catalysis fusion. This study concerned to clarify the forced diffusion and densification of hydrogen in palladium metal by a function of the electro-transport force. The dynamic behavior of the hydrogen transport in palladium metal was nondestructively visualized and quantitatively analyzed by neutron radiographic technique.

The experimental measurements were carried out by neutron radiography and its analysis by image processing. The dynamic behavior of the hydrogen in the palladium hydride rod by the forced diffusion under the electro-transport was clearly visualized by neutron radiography techniques. Densification of hydrogen in palladium hydride was attained to be 0.80 of (H/Pd)ratio at about 390K, which was roughly equivalent to 100 MPa hydrogen equilibrium state. The effective number of the electronic charge of hydrogen in PdH was evaluated to be 0.4+/-0.1 at the very high concentration of hydrogen in PdH(0.8 of H/Pd-ratio).

6. Heat pipe

We visualized the working fluid behavior in the bent thermosyphon by a Neutron Radiography and analyzed it quantitatively with an image process technique. The thermosyphon has the adiabatic section inclined to both the evaporator section and the condenser section at an angle of

---

Facilities and Instruments
Neutron Radiography(Tokai)

Research Field
Neutron Radiography, Two-phase Flow

45degrees. A void fraction calculated from the image data made us understand both the situation of boiling and the dynamic motion of the working fluid. We computed the power spectrum to investigate the period of intermittent phenomena. Working fluid velocity was evaluated by the two-point correlation function and also the spatio-temporal correlation was calculated, which led to clarify the stream line of working fluid in the thermosiphon.

We visualized the working fluid motion in the bent thermosiphon and clarified that a periodic and dynamic oscillation occurs when the temperature in the is relatively low, but it becomes less active and random as the temperature rises. This is because the vapor density in increases. This process was analyzed by the power spectrum. The clear peak which indicates the periodic oscillation of the working fluid exists at rather low temperature in the, but the spectrum becomes flat for high temperature, that is, oscillation becomes random. Working fluid velocity in the adiabatic section was evaluated by the two points correlation function to be about 1.73 cm/s in 115 C for filling ratio of 1.56. The velocity decreases as the temperature in the rises. Spatio-temporal correlation clarified the stream line of the working fluid in the. In the condenser section working fluid tends to exist systematically at the left handside. This may influence the heat transfer rate in the condenser section.

7. Publications

(1)K.Takahashi, M.Oda, M.Tamaki, K.Ohkubo, K.Tasaka ,A.Tsuruno,M.Matsubayashi,"Basic study on quantitative neutron radiography(4) -- Correction of gamma fogging--",1994 Fall Meeting of the Atomic Energy Society of Japan, Hokkaido, p. (1994).

(2) M.Oda, K.Takahashi, M.Tamaki, K.Ohkubo, K.Tasaka, A.Tsuruno, M.Matsubayashi,"Basic study on quantitative neutron radiography(5)--Application to cold neutron radiography--", 1995 Annual Meeting of the Atomic Energy Society of Japan, Tokyo,p.300(1995).

(3) Sh. Hara, K.Ohkubo, M.Tamaki, K.Tasaka, "Visualization of Hydrogen Density Profile in PdH by Neutron Radiography -- Electro-transport Phenomena --", 1995 Annual Meeting of the Atomic Energy Society of Japan, Tokyo,p.309 (1995).

(4) Sh.Matsueda, Y.Tsuji, K.Ohkubo, M.Tamaki, K.Tasaka,"Observation of counter-current two-phase flow in a bent thermosiphon--Spatial correlational analysis of the dynamic neutron TV image--",1995 Annual Meeting of the Atomic Energy Society of Japan, Tokyo,p.313(1995).

(5) M.Oda,"Basic research on quantitative neutron radiography using honeycomb collimator", 1994 JRR-3M meeting of neutron radiography, Tokai(1995.2.23).

(6) Y.Tsuji,"Visualization and spatial correlational analysis of two-phase flow in a bent thermosiphon by neutron television",1994 JRR-3M meeting of neutron radiography, Tokai (1995.2.23).

(7) M.Tamaki,"Visualization and analysis of the hydrogen diffusion in palladium under electrotransport force", 1994 JRR-3M meeting of neutron radiography, Tokai (1995.2.23).

(8) M.Tamaki,"Quantitative neutron radiography by removing the scattered neutrons using honeycomb collimator", JAERI-Conf 94-002,pp.52-78(1994).

(9) M.Tamaki, Budi Santoso, M.Oda,"Development of high quality neutron radiography techniques", JAERI-Conf 95-006,pp.17-52(1995).

(10)M.Oda, M.Tamaki, K.Tasaka, "Basic research on neutron radiography by cold neutron beam", JAERI-Conf 95-006,pp.53-69(1995).

(11)Sh.Matsueda, Y.Tsuji, M.Tamaki, K.Tasaka, A.Tsuruno, M.Matsubayashi, "Visualization of Dynamic Behavior of Counter-current Two-phase Flow in a Thermosiphon with an Inclined Adiabatic Section by Neutron Radiography", Preprint of the 9th Int. Heat Pipe Conf., May 1-5,1995, Albuquerque, New Mexico, USA.

Advanced Radiography Techniques Using JRR-3M Thermal and Cold Neutron Facilities
JRR-3M 熱・冷中性子を用いたラジオグラフィ技術の高度化

Kaichiro Mishima[1], Takashi Hibiki[1], Shigenori Fujine[1], Kenji Yoneda[1],
Tuneo Kodaira[2], Akira Tsuruno[2], and Masahito Matsubayashi[2]
[1]Research Reactor Institute, Kyoto University
[2]JAERI, Tokai Establishment

1. Introduction

In the recent years, neutron radiography facilities with a high neutron flux have become available and the neutron radiography is being developed as an inovative method of flow visualization and measurement. To establish the technique, however, there still exist many problems to be resolved. As for the dynamic imaging method of neutron radiography, for example, its application is limited so far to qualitative observation and measurement of temporal averaged quantities of relatively slow fluid phenomena. In addition, the quantitative measurement method at present is not well verified theoretically and empirically. In view of the above, our research group has been performing investigation on the application of the neutron radiography to visualization and measurement of fluid phenomena. In the fiscal year 1994, the following studies were carried out: a. limit of temporal resolution of the neutron radiography, b. measurement method with use of neutron absorption and its limit, and c. measurement method with use of geometrical information of two-phase flow images taken by the neutron radiography. In the analyses, images of air-water two phase flow in a rectangular duct (2.4 mm gap and 40 mm width) taken by the high frame-rate neutron radioscopy at the JRR-3M in 1993 were used.

2. Results

(1) Limit of temporal resolution

The temporal resolution of the neutron radiography is determined by the error in the neutron detection and the light attenuation characteristics of the converter. Since the time constant for the light attenuation in the converter (^{6}LiF/ZnS:Ag) to be used for the high frame-rate neutron radioscopy is about 40～100μs, the theoretical limit of the frame rate is determined by the error in the neutron detection and is estimated to be several thousands frames/s if one uses the JRR-3M as the neutron source.

(2) Measurement method with use of neutron absorption and its limit

This method enables the measurement of the thickness of neutron absorbing materials, from which the void fraction of two phase flow, for example, can be derived. This study clarified that the conventional quantification method is limited in its application to the measurement of the temporally averaged local thickness of the material δ_{mean} from an image with the afterimage or an integrated image. This is because the measuring method for δ_{mean} assumes a linear relationship between penetrated neutron flux ϕ and the thickness δ. In general, this linear relationship does not hold, but approximately it does if $\Sigma\delta$ or the variation of δ is sufficiently small. From this the applicable limit of this method was estimated to be 3.25 mm of maximum water layer thickness for an air-water flow in a rectangular duct if the acceptable measurement error is 10%. In addition, the agreement of measured void fraction among the present method and conventional methods such as the optical method and the conductance probe method was good and the deviation was found to

---

Facilities and Instruments
TNRF(Tokai Establishment)

Research Field
Fluid Engineering

be within 5%. Thus, it was confirmed that the method enables the measurements of average void fraction and void profile within its applicable range.

(3) Method with use of geometrical information of two-phase flow images

Feasibility was demonstrated for measurements of the interfacial area, liquid film thickness, bubble size distribution and bubble rising velocity of air-water two-phase flows in rectangular ducts with a narrow gap by extracting geometrical information of the gas-liquid interface by the image processing method.

3. Publications

(1) Domestic Meeting

1) T.Hibiki, K.Mishima, S.Fujine, K.Yoneda, K.Kanda, H.Nishihara, "Application of Neutron Radiography to Visualization and Void Fraction Measurement of Air-Water Two-Phase Flow in a Small Diameter Tube," JAERI-Conf. **94-002**, 28-39 (1994).
2) K.Mishima, T.Hibiki, S.Fujine, and K.Yoneda, "Visualization of Fluid Phenomena Using a High Speed Video," JAERI-Conf. **95-006**, 163-177 (1995).
3) K.Mishima, T.Hibiki, S.Fujine, K.Yoneda, A.Tsuruno, "Visualization and Measurement of High Speed Fluid Phenomena by Using Neutron Radiography," Proc. Gifu Meeting of JSME Tokai Branch, **No.943-2**, 95-96 (1994).
4) T.Hibiki, K.Mishima, H.Nishihara, A.Tsuruno, "Visualizaion of Air-Water Two-Phase Flow in a Metallic Rectangular Duct by High Frame-Rate Neutron Radiography with a Steady Thermal Neutron Beam," Proc. Multiphase Flow Symposium '94, 127-130 (1994).
5) T.Hibiki, K.Mishima, H.Nishihara, A.Tsuruno, "Measurement of Gas-Liquid Two-Phase Flow in a Metallic Duct by Using Neutrons as a Probe," Proc. 27th Fall Meeting of SCEJ, **2**,54 (1994).
6) T.Hibiki, K.Mishima, S.Fujine, K.Yoneda, K.Kanda, H.Nishihara, A.Tsuruno, and M.Matsubayashi, "High Frame-Rate Neutron Radioscopy by Steady Neutron Beam," Proc. 33rd Annual Meeting of AESJ, 311 (1995).

(2) International Conference

7) T.Hibiki, K.Mishima, K.Yoneda, S.Fujine, K.Kanda, H.Nishihara, A.Tsuruno, M.Matsubayashi, M.Sobajima, S.Ohtomo, "Study on Two-Phase Flow Using Image Processing Technique," NEUTRON RADIOGRAPHY (4), Gordon & Breach Sci. Publ., 317-324 (1994).
8) T.Hibiki, K.Mishima, A.Tsuruno, "High Frame-Rate Neutron Radiography for Visualization and Measurement of Gas-Liquid Two-Phase Flow in a Metallic Rectangular Duct," Proc. 2nd ASME/JSME Fluids Engineering Conf., Aug. 13-18, 1995, South Carolina, U.S.A. (in print).

(3) Journals

9) T.Hibiki, K.Mishima, K.Yoneda, S.Fujine, A.Tsuruno, M.Matsubayashi, "Visualization of Fluid Phenomena Using a High Frame-Rate Neutron Radiography with a Steady Thermal Neutron Beam," Nuclear Instru. Methods Phys. Res., **A351**, 423-436 (1994).
10) K.Mishima, T.Hibiki, "Application of Neutron Radiography to Thermal and Fluid Phenomena," Nuclear Engineering, **41**, 46-53 (1995).
11) T.Hibiki, K.Mishima, and M.Matsubayashi, "Application of High-Frame-Rate Neutron Radiography with a Steady Thermal Neutron Beam to Two-Phase Flow Measurements in a Metallic Rectangular Duct," Nuclear Technology, **110** (1995) (in print).

Visualization and Measurement of Thermal Hydraulic Phenomena by JRR-3M High Flux Neutron Radiography

N. Takenaka[1], H. Asano[1], T. Fujii[1], A. Ono[2], Y. Umekawa[3], M. Matsubayashi[4] and A. Tsuruno[4]

Dept. Mechanical Engineering[1], Facl. Cross-Cultural Studies[2], Kobe Univ.
Dept. Mechanical Engineering, Kansai Univ.[3]
Tokai Establishment, JAERI[4]

1. Introduction

Thermal hydraulic phenomena are important in Nuclear, Mechanical and Chemical Engineering. Real-time neutron radiography can be applied to visualization and measurement of thermal hydraulic phenomena which are difficult by the other methods. Following thermal hydraulic phenomena were visualized and measured by using image processing methods and some of them are reported.

(1) Circulation flow in a liquid metal,
(2) Gas-liquid two-phase flow in a rod-bundle,
(3) Boiling two-phase flow in heat exchangers in an air-conditioner,
(4) Solid-gas two-phase flow.

2. Forced Circulation Flow in a Liquid Metal

Flow visualization in a liquid metal is difficult because a liquid metal is not transparent to optical rays. Since most of metals are visible by thermal neutron rays, liquid metal flows in a metallic vessel can be visualized by neutron radiography. The flow vector field can be obtained by image processing techniques. Fig. 1 shows an example of a flow vector field of a forced circulation flow. The vessel was made of aluminum, 160 mm wide, 400 mm high and 25 mm thick. Lead-bismath eutectic was used as a working fluid and particles about 1 mm made of gold-cadmium intermetallic compound, which had high attenuation coefficient for thermal neutron, the density of which was closed to the fluid and which was wetted well by the fluid, were used for the visualization. The vector field was obtained using a spatial correlation method.

3. Gas-Liquid Two-Phase Flow in a Rod-Bundle

Gas-liquid two-phase flow in a rod-bundle is important for the safety consideration of a water cooled nuclear reactor. X- and γ-rays have been employed to measure the void fraction in two-phase flow in the rod bundle. Recently the effects of the spacer in the bundle has been discussed for the safety consideration. Since neutron rays are transparent to most of metals and are opaque for water, two-phase flow in the rod bundle, especially in the spacer, can be visualized by neutron radiography better than the other radiography. The void fraction distribution can be obtained by image processing methods. Two-dimensional void fraction distribution in the cross section of the bundle can be obtained by a CT method.

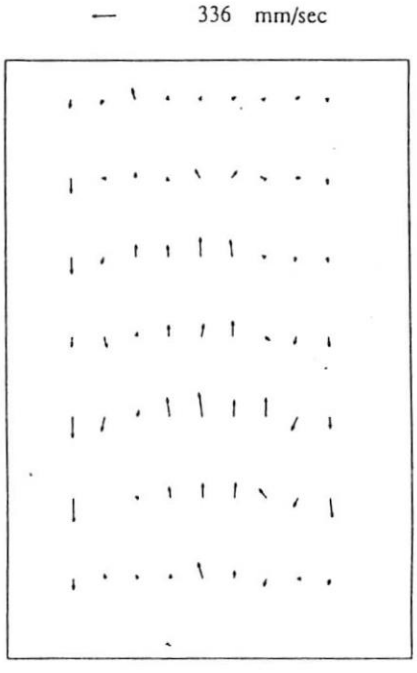


Fig. 1 Vector field in a liquid metal flow

Facilities and instruments
JRR-3M Thermal Neutron Radiography

Research field
Thermal hydraulics

rotating the bundle. Fig. 2 shows examples of one-dimensional void fraction distribution along the flow direction. The effect of the spacer can be clearly seen. Fig. 3 shows an example of two-dimensional void fraction distribution in the cross section of the bundle reconstructed by a CT method. It is clearly shown that water flows at the corner rods of the bundle.

4. Publications

1) Takenaka et al., "Real-time neutron radiography as a flow visualization and measurement tool for nuclear thermal hydraulics researches", Proc. 4th Int. Topic. Meet. Nuclear Thermal Hydraulics, Operation and Safety, 1994, Taipei, Taiwan, 43C1-6.

2) Takenaka et al., "Visualization and measurement of multi-phase and liquid metal flows by real-time neutron radiography", Proc. German-Japanese Symp. on Multiphase Flow, 1994 Kurlsruhe, Germany, KfK-5389

3) 竹中 等、 中性子ラジオグラフィによる熱流動現象の可視化（第１報、液体金属流れの可視化、第２報、ロッドバンドル内二相流の可視化と計測、第３報、二相流機器の可視化と診断）日本原子力学会1995年春の年会

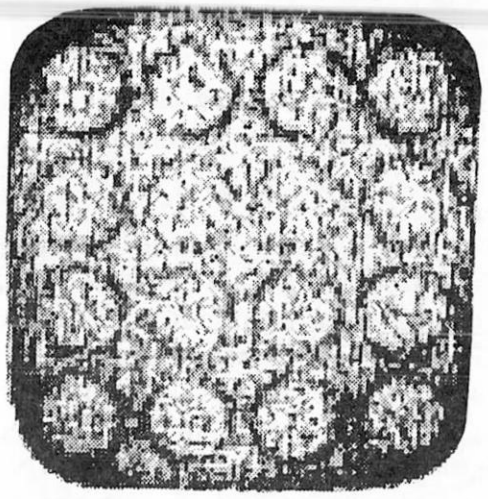


Fig. 3 Void fraction distribution of two-phase flow in the cross section of a rod bundle by a CT method

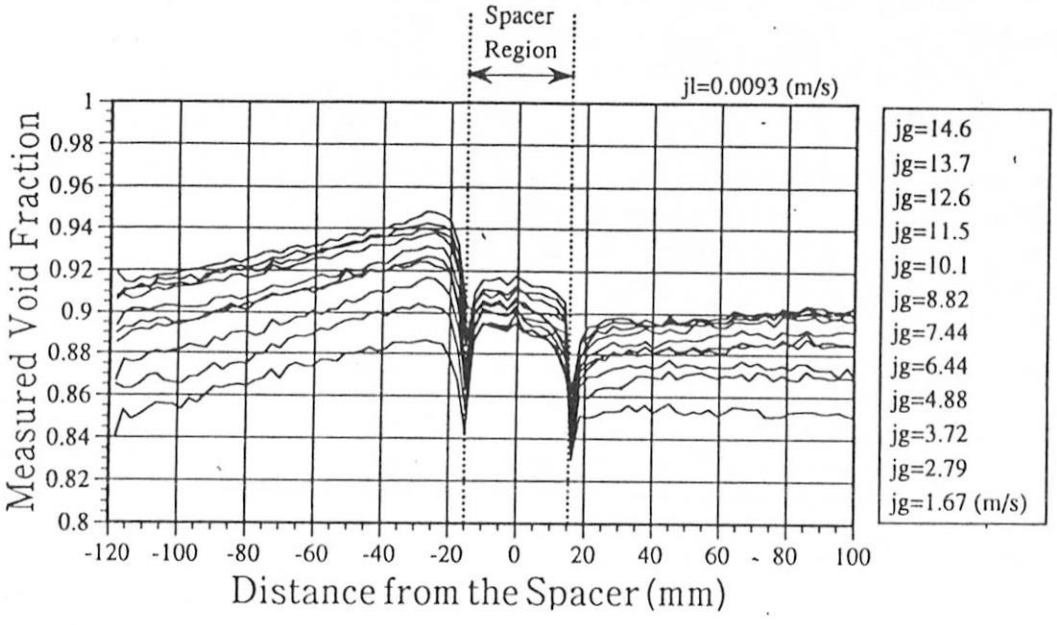


Fig. 2 One-dimensional void fraction distribution in a bundle near the spacer

Basic Research for High Flux Thermal and Cold Neutron Radiography Facilities at the JRR-3M – (IV)

JRR－3M高束熱・冷中性子照射装置を用いたＮＲ法開発の基礎的研究－(IV)

Hisao Kobayashi, [1]Hiromi Wakao, [2]Akira Tsuruno, and [2]Masahito Matsubayashi
Institute for Atomic Energy, Rikkyo University
[1]Department of Radiology, Kanagawa Dental Colledge
[2]Tokai Research Establishment, JAERI

小林久夫、[1]若尾博美、[2]鶴野　晃、[2]松林政仁
立教原研、[1]神奈川歯大、[2]日本原研東海

目的と意義：

JRR-3Mに設置されている、熱および冷中性子ラジオグラフィ（TNRF-2およびCNRF）用照射装置は、従来のNR装置と比較して２桁高いビームを用いている。この新しい装置の諸特性を決定することは、これを実用化するため要求されるNR技術、新しい可能性の追求をするために意義がある。

２桁高いビームを用いるということは、測定系の限界故に従来不可能であった技術を可能とするばかりでなく、そのビーム自身を加工する可能性を与えている。本研究は、この点に着目して種々の基礎的なデータの収集を行っている。

研究の経過：

本研究はJRR-3Mの熱・冷両中性子ラジオグラフィ装置を同時平行的に利用して行っている。この二つの照射装置を立教大学および日本原子力研究所の両者で互いに有機的に協力しつつ研究を遂行し、本年度までに実施した研究課題はおのおの次の通りである。

（１）物質の実効的巨視的断面積の測定：現在までに１２元素、３種の合金、４種の樹脂および水、など合計２０種の物質に対する測定を完了した。これを国内外のいくつかの施設で得られた結果を相互比較する予定である。

（２）線質の改良：BeおよびBiフィルターを用いた実験を行った。今後その結果を整理しまとめる予定である。これらフィルターは、今後実験を予定しているPbやSiと共に線質の調整に重要な役割を果たす。

（３）ビームの幾何学的特性の測定：前年度までは熱中性子ビーム（TNRF-2）の測定を行ったが、今年度は冷中性子導管の特性を継続して測定した。冷中性子導管における幾何学的特性の決定法式は定まっておらず、今後とも基礎的なデータを蓄積していく予定である。

研究の成果：

上記（１）物質の実効的巨視的断面積の測定[1]に関しては、数種類の元素物質 (Dy, In, Rh等)、化合物(teflon, PBN等 を加えたNR測定を実施し、その結果を解析中である。

（２）の線質の改良に関しては、BeおよびBiフィルターを用いた実験を行った。Beについて

Facility: JRR-3M R7 (TNRF2) and C2-3 (CNRF), Tokai Establ.

Research field: Neitron radiography

は、ブラッグカットオフが熱中性子ビームのスペクトル強度の低いエネルギー部分にあるため3 cm以下では、識別できるようなフィルター効果がみえない。Biに対しては、5 cm以上でかなりの実効エネルギーの低下が観測され、冷却フィルターを使用しなくともいわゆるサブサーマルビームが熱中性子ビームから生成できる可能性が見出されている(Table 1: 未発表)。なお、ここでいう実効エネルギーの定義とその測定方式は、最近研究代表者によって開発されたもので[2]、国内外に設置されているいくつかのNR施設で様々なビームを用いての実験が行われている[3]。

Table 1. Effevtive energy of filtered beam from the JRR-3M TNRF2 facility

Material	Thckness	Effective energy
none	–	42.3 ± 0.9 meV
Be	1 cm	42.4 ± 1.4
	2	42.8 ± 1.7
	5	36.2 ± 6.4
Bi	5 cm	37.7 ± 1.9
	10	31.3 ± 2.9
	15	26.2 ± 3.1

JRR-3MのTNRFおよびCNRFは、おのおの幾何学的特性が、他の単純な円孔コリメータを用いた施設と異なっており、この因子の決定は、定量的な画像の形状あるいは寸法を問題にする場合重要となる。（３）のビームの幾何学的特性の測定は、このような観点から実施されており、TNRFについては、解析結果をすでにまとめている[4]。

JRR-3Mに設置されている、熱中性子ラジオグラフィ設備TNRF-2は、残念ながらビームポートの内部にこのようなフィルターを挿入することができず、ビーム射出口付近に設置せざるを得ない。この場合、散乱線による像の歪みが問題になる。この点に関しては、オランダペッテンHFRのHB–8実験孔に設置された冷却フィルタービームでの実験と解析がすでに実施されている[5]。その結果は、コリメータより手前に置かれたフィルターによる擾乱効果が、(1)コリメータ自身からの非散乱ビームと、(2)コリメータ近傍に虚像の形で存在すると仮定された第２の散乱線線源によるビームが各々重なった像として単純化して解析可能であることを示している。今後、この点に関する実証実験を、冷中性子導管からのビームの幾何学的特性決定と共に、本施設を用いた実験を実施していく予定である。

文献：

[1] Hisao Kobayashi, Hiromi Wakao, Yasushi, Ikeda, Kouhei Ohokubo, Akira Tsuruno: "Macroscopic cross section measurements and defect detection in materials using neutron radiography technique", *J. of Nuclear Science and Technology*, **29**, No.11, 1045-1053 (1992).

[2] H. Kobayashi: "Effective energy determination of neutron of neutron beams by transmittance measurements", *Proc.International Conference on Neutrons and Their Application*s, SPIE - Vol. 2339, (Western Kentuky Univ., March, 1995) 175-180.

[3] H. Kobayashi, S. Watanabe, H. Wakao, A. Tsuruni, M. Matsubayashi, et al., : "Characterization of thermal and cold neutron beams", *Proc. 6th European Conference on Non Destructive Testing*, (1994) 811-816.

[4] H. Kobayashi: "Evaluation of three dimensional unsharpness on NR images", *Nondestr. Test. Eval.* **11**, (1994) 77-85.

[5] H. Kobayashi, H. P. Leeflang and J. F. W. Markgraf: "A study for blurring effects of filtered neutron beam", *Proc. 6th European Conference on Non Destructive Testing*, (1994) 805-809.

Study on Neutron Radiography by Electronic Imaging System Using JRR3-M TNRF2

ＪＲＲ－３Ｍ高束中性子照射装置を用いた電子撮像法によるＮＲＧの研究（Ⅱ）

武蔵工業大学　村田　裕、持木　幸一、田口　亮、高柳　大孝、秋田　貴史
原研東海*　　松林　政仁*、鶴野　晃*
Musashi Institue of Technology; Y.Murata, K.Mochiki, A.Taguchi, H.Takayanagi, T.Akita
*)Japan Atomic Energy Research Institue; M.Matsubayashi, A.Tsuruno

1　はじめに

武蔵工業大学が開発した中性子ラジオグラフィ用の動画撮像システム *MDIPS(Musashi Dynamic Image Processing System)* は、電子撮像法において画像データの定量化に必要な暗電流・シェーディング補正を実時間で処理し、かつ実時間３次元空間ディジタルフィルタ処理をした上で疑似カラー化し、ＶＴＲに録画できるが、さらに重み付きフレーム積算機能を付加し、動画像におけるノイズの低減をはかり、気液２相流におけるボイド率分布など透過率の低い被検体の動態の可視化実験に応用した。

2　重み付き積算部

2．1　重み付き積算部の機能

重み付き積算の機能は、その時点の出力画像を S_n、１フレーム前の出力画像を S_{n-1}、その時点の撮像画像を V_n、重み係数を r（$0<r<1$）とすると、次の式で表される。

$$S_n=V_n-r\cdot S_{n-1} \qquad (1)$$

重み係数 r はホストコンピュータから任意に設定できる。また図１に重み付き積算処理のブロック図を示す。

撮像画像データ *Vn* は *10bit* であり、重み係数の乗算はメモリを用いたルックアップテーブル方式で処理され、加算処理は *16bit* で行われている。後段の疑似カラー部へは規準化された *10 bit* が送られ、被検体に応じて疑似カラー化処理されたうえで録画される。

2．2　重み付き積算による効果

上記 *(1)* 式の処理により、その時点の出力像は何フレームか前の像をオーバーラップしているため残像現象が起こり、動点の道筋の判別が容易になる。オーバーラップの時間の割合は、重み r の係数値を変えることにより調整ができる。r が小さい場合は、過去の画像が入力画像に与える影響が小さいので残像効果は薄れ、r が大きい場合は過去の画像の影響がいつまでも残るため残像効果はきつくなる。また、この残像効果により量子性ノイズや電子回路ノイズを減少させることができる。これより、上記の効果が起こることについて数式的に説明していく。

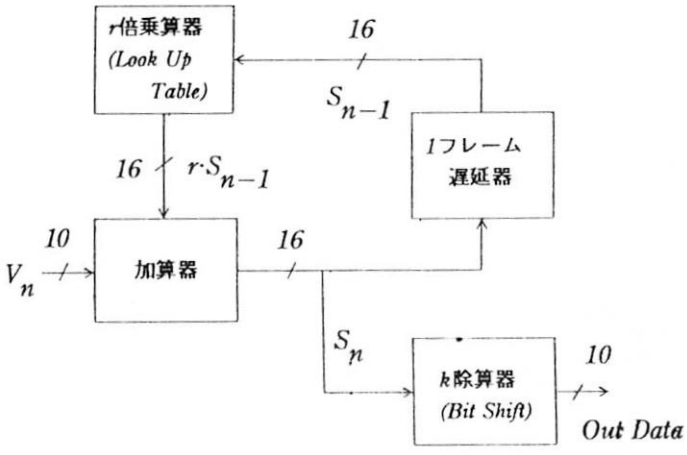


図１　重み付け積算処理のブロック図

2．3　重み付き積算の伝達関数

１フレーム単位遅延演算素子を z^{-1}、重み係数を $r(0<r<1)$ とすると重み付き積算部の伝達関数は次のようになる。

$$H(z)=(1+rz^{-1}+\cdots+r^{n-1}z^{-(n-1)})=\frac{1}{1-rz^{-1}} \qquad (2)$$

この伝達関数から明らかなように、周波数が *0* の時（フレーム方向変化がないとき）出力画像は、｛１／（１−r）｝＝ k 倍される。よって出力画像を（１／ k）することによって正規化が行われる。本システムでは、表１のように k を 2^n としているので画像データを n ビットシトすることによって正規化を実現している。

2．4　重み付き積算の周波数応答

式 *(2)* の伝達関数より周波数応答の式は次のようになる。

$$|H(\omega)|=\frac{1}{\sqrt{1+r^2-2r\cdot\cos\omega T}} \qquad (3)$$

上式の r を *0.5* から *0.984375* まで変化させた

研究施設　JRR−3M　TNRF2　　研究分野　中性子ラジオグラフィ

のをグラフにしたものを図２に示す。また周波数 *0*（*rad*）の時の値で割り正規化したものを図３に示す。図３をみると、重み係数 *r* を大きくするほど高周波数の信号が減衰しているのがわかる。このことからも、*r* を大きくするとランダム雑音がより減衰する事がいえる。また、グラフの形から、ローパスフィルタ的な動作をしていることがわかる。

通常のローパスフィルタと違うところは、低い周波数帯で、信号を増幅しているところである。このため、画質の改善がなされる。

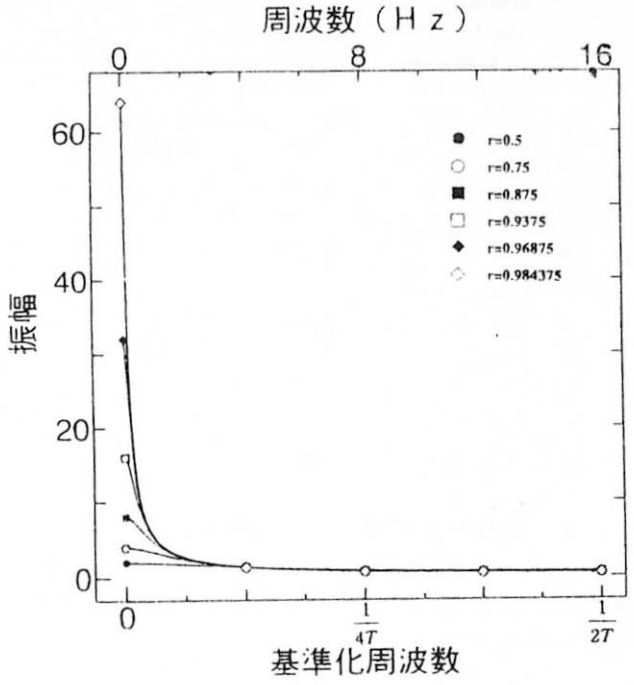


図２　重み付き積算の周波数応答

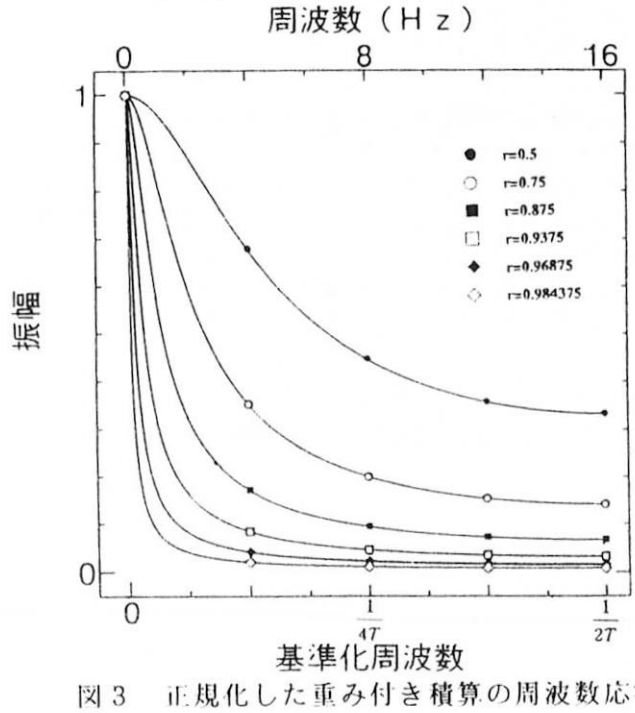


図３　正規化した重み付き積算の周波数応答

２．５　重み付け積算のステップ応答

重み付け積算回路にユニットスッテプ関数を入力したときのフレーム数における応答をグラフにしたものを図４に示す。これは、入力信号が何フレームで収束するか示したものである。グラフを見るとわかるように収束するのにかかるフレーム数は *k* の値を倍にするごとに約倍になっていることがわかる。入力信号が *0.995* まで収束するのにかかるフレーム数を重み係数 *r* ごとにまとめたものを表１に示す。

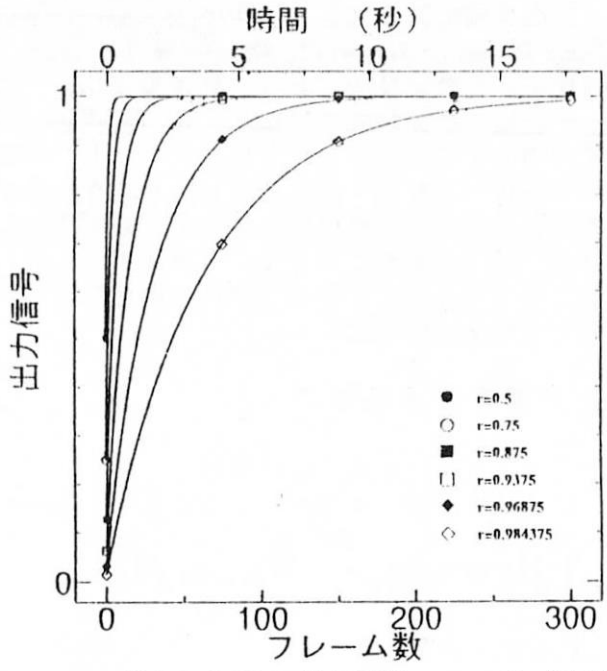


図４　正規化した重み付き積算のスッテプ応答

表１　重み係数 *r* の値と収束フレームの関係

k	2	4	8	16	32	64
r	0.5	0.75	0.875	0.9375	0.96875	0.984375
Bit Shift	1	2	3	4	5	6
フレーム数	10	20	40	80	165	330

４　まとめ

重み付きフレーム積算機能を *MDIPS* に付加し、その応用として、気液２相流におけるボイド率の測定に利用し、ノイズの低減効果や残像特性が確認できた。なおこの実験では、*MDIPS* の機能の１つである実時間ボイド率測定のための実時間演算処理がなされた信号が重み付け積算部に入力された。

参考文献

秋田貴史、他
日本原子力学会1995年春の年会　予稿集F13

放射線化学

総括責任者　**石榑顕吉（東京大学・工学部システム量子工学科　教授）**

このカテゴリーでは４の課題が採択されており、イオン反応の研究を除く３課題が高分子材料に関連したテーマとなっている。その３つの課題の１つは放射線重合法を利用して立体規則性の高い高分子を合成し、これを材料開発につなげようとするものであるが、他の２つの課題は高分子材料の照射に関連するものである。

４つの課題のうち１件については報告書の提出がなされておらず、明年度のテーマ採択に当っては、継続研究であっても何らかのペナルティーが課せられるべきであろう。全体的に一般共同研究に比すれば相対的に成果が挙がっていると感ぜられるが、一方逆に”慣れ”も感ぜられ、研究成果の新鮮さがやや落ちているようにも思われる。今後、一般共同研究の場合と同じようにグループ間の情報交換の場を通じて効率的活性化が望まれる。

Control of Microstructures in the Crystal-Amorphous Interface of Polymeric Materials

S. Nishimoto[1], K. Makuuchi[2], F. Yoshii[2], M. Chaisupakitsin[1], and H. Seike[1]
[1]Division of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, [2]JAERI, Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment.

1. Introduction

Isotactic polypropylene is a typical stereoregular polyolefin that shows polymorphism due to crystallization into a variety of modifications of different orders. A family of propylene homo- and co-polymers in the solid state undergo oxidation to produce several oxygen-containing products in the amorphous phase upon irradiation in air. Tie chains have been believed to be a critical target for oxidative degradation of polypropylene and other polymeric materials. It is likely that the oxidative tie-chain scission may stimulate structural changes in the crystal phase and the crystal-amorphous interfacial domain. Such microscopic structural changes give rise to either improvement or degradation of various macroscopic physical properties to considerable extent. Recently, we have demonstrated a significant dependence of the radiation stability of polypropylene materials on the primary morphology.

In the present study, an annealing treatment of isotactic polypropylene films has been performed to modify their primary morphologies that were obtained by the conventional polymer processing. The main objective of this study is to get insight into (1) the correlation of radiation sensitivity of polypropylene solid with varying secondary morphologies produced by the annealing treatment, and (2) the characteristics of radiation- and annealing-induced structural changes.

2. Annealing Effect on Helical Conformation

I.r. absorptions characteristic of helical conformation and isotactic regularity of a polypropylene chain appear at 998 and 973 cm^{-1}, respectively. The ratio of absorbances at both bands (A_{998}/A_{973}), which may be a spectroscopic measure of the amount of helical conformations forming in the sample films, increased as the annealing temperature was raised, while there was no change at room temperature. It is likely that isotactic polypropylene chains located at crystal-amorphous interfacial region can form the secondary helical conformations as a result of stimulated thermal motion of polypropylene segments by the annealing. In this association, the length of cooperatively mobile segments would increase with increased annealing temperature, so that the helical growth becomes easier to produce lamellar crystals with greater thickness.

3. Annealing Effect on Crystal Structure

The reciprocal of the half-height broadening of the X-ray diffraction peak at 2θ of about 15° ($1/A(110)$) was used to evaluate the relative

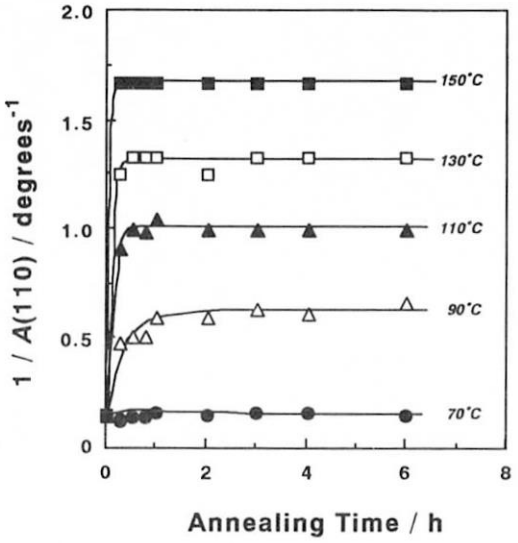


Fig. 1 Time course of the transition to a monoclinic crystalline modification, measured by an XRD measurement, upon annealing at various temperatures.

研究施設と装置名
コバルト60ガンマ線照射施設（高崎）

研究分野
放射線化学・材料科学

degree of crystalline structural order. The $1/A(110)$ value of homopolymer films increased rapidly to attain the maximum value characteristic of a given annealing temperature in the range of 70 to 150°C, while it was almost invariant upon annealing at <70°C (Fig. 1). The apparent heat of fusion (ΔH_f), which is a measure of crystallinity, of homopolymer and 0.5 wt% ethylene incorporated copolymer films once decreased in the range of 70-90°C, then increasing progressively with increasing temperature (Fig. 2). These observations suggest that there is a first-order phase transition to cause disordering in the polypropylene solid, which can promote the crystal transition into the most stable crystal structure of monoclinic modification. In the case of 2.3 wt% ethylene incorporated copolymer films, the ΔH_f value was invariant when annealed at <80°C and increased monotonously with the increased annealing temperature in the range of >80°C.

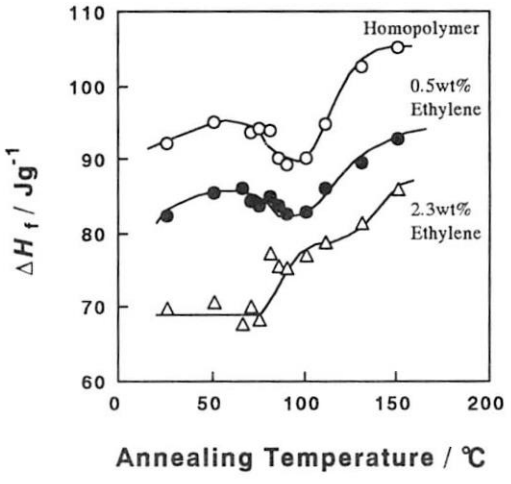


Fig. 2 Variation in heat of fusion (ΔH_f), as measured by a DSC analysis, with increasing annealing temperature.

4. Radiation Effect on Crystal-Amorphous Interfacial Microstructures

The transition to monoclinic crystalline modification was negligible when the films were irradiated up to 15 Mrad at room temperature in air. On the other hand, the secondary helical conformation growth, as measured by the A_{998}/A_{973} value, was readily induced upon γ-irradiation. The extent of the radiation-induced

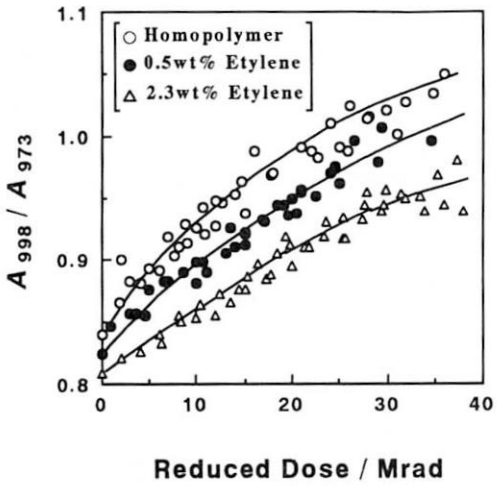


Fig. 3 Superposed master curves for the secondary helical conformation growth, as measured by A_{998}/A_{973} value, upon annealing and γ-irradiation.

helical growth became smaller as the annealing temperature was raised. The superposition of the helical conformation growths due to annealing and γ-irradiation led to monotonous increase of the A_{998}/A_{973} value with increase in the reduced dose: the annealing effect was reduced to the dose of irradiation at room temperature by superposition of the maximum A_{998}/A_{973} value attained at a given annealing temperature on the dose response curve of unannealed films (Fig. 3). The antioxidant additives were also effective to inhibit the secondary helical conformation growth. It is therefore most likely that the interlamellar tie chains and the crystal-amorphous interfacial loop chains undergo radiation-oxidative scission to form the secondary helical conformation even at room temperature. The yield stress of various sample films after annealing and/or γ-irradiation increased as the corresponding A_{998}/A_{973} value became greater. The increased thickness of lamellar crystals due to the secondary growth of helical conformations would result in high yield stress in the tensile test of the sample films.

5. Publication

S. Nishimoto, H. Seike, M. Chaisupakitsin, F. Yoshii, K. Makuuchi; "Structural changes in the crystal-amorphous interface of isotactic polypropylene film induced by annealing and γ-irradiation", JAERI-Conf 95-003, 152-156 (1995).

Ceramization Process of New type Organosilicon Polymer Precursor Crosslinked by Irradiation (II)

新規プレカーサーポリマーの放射線架橋によるセラミックス化過程（II）

Masaki Narisawa[1], Shuhei Kitano[1], Kiyohito Okamura[1], Masayoshi Itoh[2], Masaki Sugimoto[3], Tadao Seguchi[3]

[1] College of Engineering, University of Osaka Prefecture

[2]Central Research Laboratory, Mitsui Toatsu Chemicals. Inc.,

[3]JAERI, Takasaki Radiation Chemistry Establishment

1. Introduction

An organosilicon polymer, polycarbosilane (PCS), is excellent as the precursor of the continuous SiC fiber with high tensile strength. We study on the improvement of its strength. In the synthesis method of the SiC fiber from polycarbosilane, the polymer is melt-spun into fiber-form, cured by thermal-oxidation or radiation-crosslinking and heat-treated under an inert atmosphere. Investigation of new precursor having suitable characters for spinning and curing is intrinsically important to improve the strength of resultant ceramic fibers. In this study, we present on the preparation of a new precursor by the hybridization of polycarbosilane (PCS) and polyvinylsilane (PVS) and the mechanism of radiation curing. This precursor has higher spinnability than PCS and is expected to be sensitive to irradiation because of active Si-H groups in the PVS molecular structure.

2. Experimental

Benzene solutions of PCS containing 10 or 20 wt% of PVS for PCS were prepared and freeze-dried under vacuum to obtain the blended precursors in solid form. The precursors were melt-spun into fiber form. Pure PCS fibers were also prepared by melt-spinning as a reference. The fibers were put into glass tubes with 400 Torr of oxygen and irradiated with γ-ray. A dose rate of γ-ray is 82Gy/s. Quantities of remained oxygen and other gas species from the irradiated fibers were evaluated by gas chromatography. The fibers after the irradiation curing were pyrolyzed at 1373K and heat-treated at 1993K. Change in the morphology of heat-treated fibers was investigated by SEM.

3. Results

Temperatures used for spinning the fibers were 585K and 490K for the 10wt% and 20wt% of PVS precursors, while 600K was suitable for the pure PCS precursor. The diameter of the fiber from the 20wt% of PVS precursor is about 15μm and those from 10wt% of PVS and pure PCS precursors were about 20μm..

Figure 1 shows relationship between the dose of γ-ray and the quantity of oxygen incorporated into the precursor fibers. As the percentage of PVS in the precursor increases, the content of oxygen after the irradiation increases. The blended precursors are considered to easily form radicals with the irradiation to react with the oxygen in a tube.

Table 1 shows quantities of accumulated gas species in the tubes after the 0.3MGy of irradiation.

Facilities and Instruments

Irradiation Facility for Radiation Chemistry 2 (Takasaki Estab.)

Research Field

Radiation Chemistry

The quantity of gas release from the irradiated fiber was also increased by the addition of PVS. In particular, the evolution of CH_4 was remarkably increased. Thus the carbon contents in the resultant ceramic fibers are possibly diminished under high dose of irradiation when the PVS blended precursor was used for the fiber synthesis.

Figure 2 shows the SEM photographs of SiC fiber synthesized from 20wt% of PVS precursor which were cured by 0.3MGy of irradiation and had been decomposed at 1973K in Ar. The decomposition is, however, limited near the surface of the fiber. The oxygen introduced into the fiber during the irradiation is considered to be trapped at the surface, while the core remains almost free from oxygen.

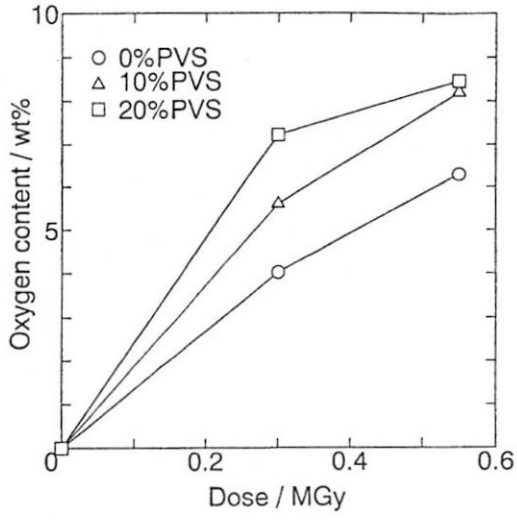


Figure 1. Oxygen content in precursor fibers during irradiation (O_2: 400Torr)

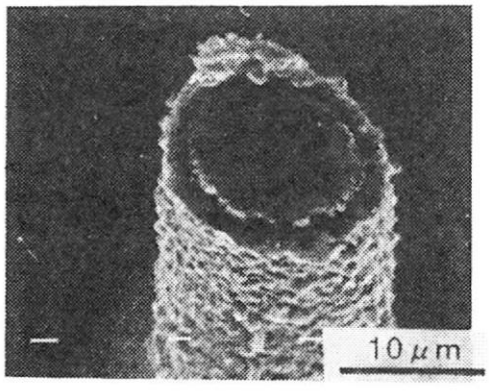


Figure 2. SEM photograph of the fiber from 20wt% of PVS precursor after heat-treatment at 1973K in Ar.

Table 1. Gas species released from precursor fibers after 0.3MGy of irradiation.

Gas Component	Evo. Gas (10^{-6}mol/g)		
PVS Content	0%	10%	20%
H_2	102.1	146.8	231.0
CH_4	2.910	11.69	33.29
CO	135.6	110.6	98.10
H_2O	43.30	70.90	143.1
C_2H_6	0.008436	0.08609	0.2369
CO_2	107.0	157.4	187.5

Reaction of Gaseous Ions in Radiation Chemistry.
放射線化学におけるイオン反応の研究

S.Hayakawa[1], H.Endoh[1], K.Arakawa[2], and N.Morishita[2]

[1] College of Integrated Arts and Sciences, University of Osaka Prefecture,

[2] Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI

1. Introduction

Various reactions of gaseous ions arise from irradiation of photos, electrons and ions. The differentiation between isomeric cations is one of the interesting problem to study the reactions of gaseous ions. The isomers of highly unsaturated hydrocarbons are the most troublesome examples because of their low isomerization barriers. The structures of some isomeric cations of unsaturated hydrocarbons have been characterized using neutralization-reionization mass spectrometry (NRMS), ion-molecule reactions and CADs using a penta-quadrupole mass spectrometer. However, to our knowledge, there has been no clear differentiation made between allene and propyne using NRMS, CAD or any other method. We reported the successful discrimination between allene and propyne ions by charge inversion mass spectrometry using alkali metal targets.

2. Experimental

The measurements were performed using a Hitachi MS/MS instrument, shown schematically in Fig.1. A 3 cm long thermally controlled target chamber .pa was located between the two analyzers. The detector was a 10 kV post acceleration secondary electron multiplier which can detect both positive and negative ions upon application of a suitable polarity. For charge inversion spectra, alkali metal vapor was introduced into the target chamber via a ball valve by heating a reservoir containing the alkali metal. Neutralization, dissociation and anionization take place in the target chamber filled with alkali metal targets. After positive precursor ions were monitored by the detector, the polarities of MS-II and the detector were changed. Under these conditions, charge inversion spectra of negative ions were measured by scanning MS-II.

3. Results and Discussion

The charge inversion spectra of $C_3H_4^+$ ions measured using Cs targets are shown in Fig.2. Differentiation between the isomeric $C_3H_4^+$ ions is clearly achieved in the charge inversion spectra. Relative intensities of the peaks associated with $C_3H_n^-$ (n=0~2) are the same for both isomeric precursor ions within experimental error. The relative intensity of the peak attributed to $C_3H_3^-$ to those of the $C_3H_n^-$ (n=0~2) peaks for propyne (B) is twice that for

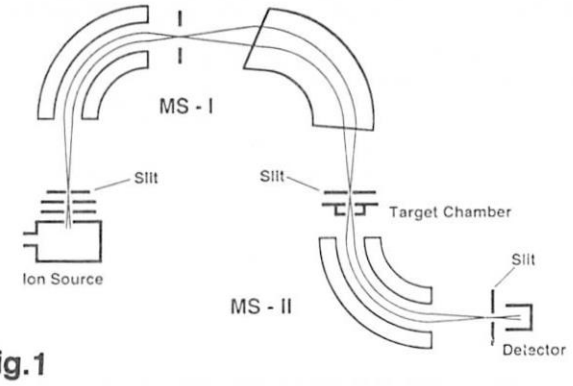


Fig.1

Facilites and Instruments
Hitachi MS/MS instrument (Takasaki Estab.)

Research Field
Ion Reactions

allene (A). It can be seen from the magnified spectra in Fig.2 that the profile of the $C_3H_3^-$ peak for allene resembles a trianlge, whereas that for propyne resembles a trapezoid, and that the width at half maximum of this peak is narrower for allene than for propyne. Kinetic energy release (KER) from dissociation makes the peaks broad. The KER values at FWHM of the $C_3H_3^-$ peak for allene and propyne are 0.28 ± 0.04 eV and 0.64 ± 0.06 eV, respectively. Differences in the patterns of the weak peaks associated with species formed upon C-C bond cleavage in allene and propyne are also observed. These differences in the charge inversion spectra for allene and propyne indicate that the $C_3H_4^+$ ions obtained as a result of electron impact of allene and propyne do not isomerize with each other.

We now discuss the apparent absence of isomerization between the $C_3H_4^+$ ions produced by 70-eV electron impact of allene and propyne, despite their small energy difference of 0.62 eV. Frenking and Schwarts [1] reported a value for the isomerization barrier of $C_3H_4^+$ isomers and their fragments from ab-initio calculations. The calculated barriers for isomerization from allene ion to propyne ion and from allene ion to cyclopropene ion are 2.0 eV and 1.3 eV, respectively. The barrier for isomerization from propyne ion to allene ion is 1.4 eV. The $C_3H_4^+$ ions obtained by electron impact are expected to retain the structure of the parent molecule because ionization is a vertical transition. The propyne ions of lower energy than the isomerization barriers are stable, retaining the parent molecular structure. The barrier to fragmentation into a cyclopropenylium ion and a hydrogen atom from a propyne ion is 1.3 eV. The $C_3H_4^+$ ions of slightly higher energy than the barriers would dissociate to form a cyclopropenylium ion and a hydrogen atom, because the barrier to dissociate to the fragments is as high as that between allene and propyne. The clear distinction in the charge inversion spectra provides strong experimental evidence for the existence of a barrier to interconversion between allene and propyne as predicted by Frenking and Schwarts [1], and most of the $C_3H_4^+$ ions obtained by electron impact retain the structure of the parent molecule.

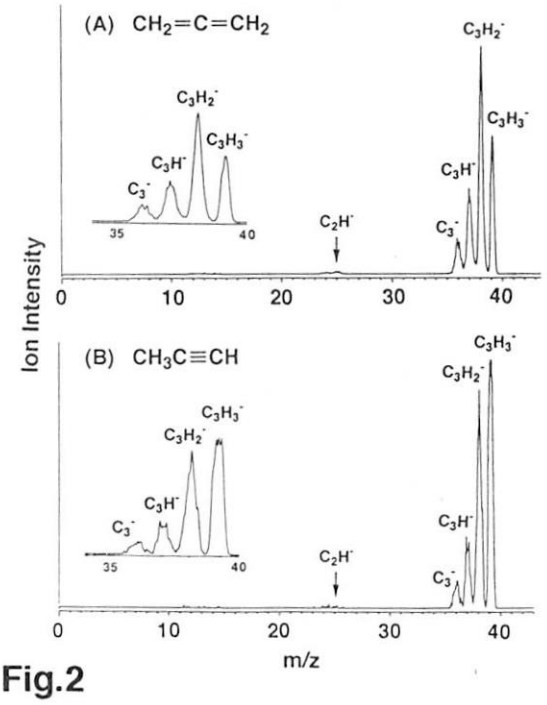


Fig.2

4.References

[1] G.Frenking and H.Schwarz, Int.J.Mass Spectrom Ion Processes, 52 (1983) 131.

5. Publictions

1) S.Hayakawa, H.Endoh, K.Arakawa, N.Morishita and T.sugiura, "Discrimination of $C_3H_n^+$ Isomeric Ions by Using Charge Inversion Mass Spectrometry", The 69th spring national meeting of The Chemical society of Japan, Ritsumeikan University, Kyoto, 27-30 March (1995).

2) S.Hayakawa, H.Endoh, K.Arakawa, N.Morishita and T.sugiura, "Discrimination of Isomeric Ions by Using Charge Inversion MS/MS", The 1995 annual meeting of The Mass Spectrometry Socity of Japan, Tokyo Metropolitan University, Kyoto, 16-18 May (1995).

核物理・計測

総括責任者　中村尚司（東北大学・サイクロトロンRIセンター　教授）

全般的に見て、原研の様々な施設・設備を用いて巾広い内容の共同研究が進められていて、成果も上がりかけている。この分野は超冷中性子、物性、核反応断面積、核構造、検出器、炉物理・動特性、核反応モデルなど非常に巾広く、原研との共同利用研究によって各々の分野での研究が進展していることが分かり、今後さらにその進展・推進をはかるべきであろう。

中には原研の施設・設備の何を使うのかが明記されていない課題もいくつか見受けられる。地味で長く続いているテーマや原研でやる必然性がよく分からないテーマもあるが、原研が大学等に対して開かれ、様々な形での共同研究が推進されることが望ましいので、いろんなテーマの研究を巾広くとり上げることが必要である。

テーマによっては長く研究しているのに、学会発表や原研レポート等のみで学術雑誌への発表がないか少ないものもあるので、速やかに成果の公表が望まれる。

また継続テーマにも拘わらず、成果報告書が添付されていない課題がいくつかあり、これについては評価がきちんとできない。
報告書の提出は義務づけられていると思うので、催促すべきである。

各テーマについてのコメントは個別に別紙に記入したのでそれを参照してほしい。またこの分野全体についての研究の概要と成果の紹介は、余りに分野が広くて概観してのべることは非常に難しく、さし控えたい。

Study of Neuron-induced Helium-production Cross Sections of Fusion Reactor Constituent Elements

核融合炉構造材核種のヘリウム生成中性子反応の研究

Mamoru Baba, Toshiya Sanami, Isamu Matsuyama, Shigeo Matsuyama, Takehide Kiyosumi, Yasushi Nauchi, Naohiro Hirakawa,
Satoshi Chiba[2], Nobuo Ito[2], Tokio Fukahori[2]

Dept. Nucl. Eng., Tohoku Univ., 2)JAERI, Tokai Establishment

1.Introduction

Neutron induced α-production cross section data of fusion reactor materials are of special importance for evaluation of radiation damage, nuclear transmutation and nuclear heating. For the evaluation, energy-angular distribution data are also required as well as the production cross sections. However, experimental data are very few and theoretical calculation is very uncertain because of ambiguities in the model parameters. The present work aims at obtaining new experimental data of double-differential (n,xα) cross sections (DDX) of fusion reactor structural elements.

We have developed a high efficiency α-spectrometer of gridded-ionization chamber (GIC) type and conducted measurements of (n,xα) DDX for major structural elements, Fe, Ni, Cu and ^{50}Cr for incident neutrons from 4.3 to 14.1 MeV using the JAERI 20 MV tandem accelerator and the Tohoku University 4.5 MV Dynamitron accelerator.

This year, we carried out measurements of high resolution α-emission spectra of ^{58}Ni and ^{52}Cr at six energy points between 4.8 and 7.6 MeV neutrons where large discrepancies exist. The data provide spectroscopic information as well as integrated cross section data.

2. Experiment

The experiment was carried out using the Tohoku University Dynamitron and the D(d,n) reaction as the neutron source. A gas target was employed for neutron production target.

Figure 1 illustrates a schematic view of GIC. GIC detects α-particles emitted from the sample in almost 4π geometry. Further, the energy and angle of α-particles can be measured simultaneously, since the anode signal *Pa* and cathode signal *Pc* are given by

$$Pa = E(1 + \sigma - \sigma(\bar{x}/d)\cos\theta) \sim E,$$
$$Pc = E(1 - (\bar{x}/d)\cos\theta),$$

where, E is the particle energy, d the cathode-grid distance (2.7 cm), θ the emission angle, σ the grid inefficiency (5.9%), and $\bar{x}$ is the distance from the cathode of the center of gravity of ionization trace. Particles of interest can be selected by adjusting $\bar{x}$ (gas pressure). The counting gas was Kr mixed with a few % CH_4.

In the present experiment, we employed a thin sample foil and a neutron source with smaller energy spread to improve the energy resolution of α-spectrum. The sample foils were prepared by vacuum evaporation of elemental nickel and ^{52}Cr on a Ta foil (10 μm thick) and Au foil (100 μm), respectively. The thickness was around 300 μg/cm^2 and measured by weighing. The energy spread of source neutrons was around 100 keV. The neutron energy and its spread were measured with TOF method.

Data were accumulated for three parameters, two anode signals and common cathode signal using a multi-parameter data acquisition system.

Neutron fluence incident on the sample was measured using a proton-recoil counter placed so as the polyethylene foil located in the sample position in GIC.

3. Results and discussion

α-emission spectra were deduced by analyzing the two-dimensional data for *Pa* versus *Pc* by the above equations. The result of α-spectrum is shown in Fig.2. α-particles are separated clearly corresponding to residual states of ^{55}Fe. There are some contributions from the ^{60}Ni(n,α)^{57}Fe reactions for higher states. For ^{52}Cr, unfortunately, the signal-to-background ratio was not good enough to deduce the data. Reduction of background is now planned by using Xe as a counting gas.

From the α-spectrum of Ni(n,α) data, we deduced the angular distribution of each α-peak and integrated ^{58}Ni(n,α) cross sections. The contribution of the ^{60}Ni(n,α)^{57}Fe reaction was subtracted using the ratio data of ^{58}Ni to ^{60}Ni by Wattecamps.

The angular distributions are nearly 90°-symmetric indicating a compound process. The shape and magnitude can be reproduced reasonably by Hauser-Feshbach (HF) calculation (T.Kawano; Kyushu Univ. Then, the present data show no indication of direct reaction contribution claimed by Goverdovski et al. (IPPE Obninsk). Further, as shown in Fig.3, the present results of α-production cross section are in good agreement with our previous data using a thicker sample foil, and with the HF calculation. The present values are higher by ~30 to 40 %

than Goverdovski et al.', and show monotone increasing without flattening reported by them.

4. Summary

We carried out high resolution measurement of the Ni(n,α) reaction, and obtained angular distribution and integrated α-production cross section. We confirmed our previous results by a thicker sample. Experiment will be extended to other elements with improving experimental technique.

Publications

1)Mamoru Baba, Nobuo Ito, Isamu Matsuyama, Shigeo Matsuyama, Naohiro Hirakawa, Satoshi Chiba, Tokio Fukahori, Motoharu Mizumoto, Kazuo Hasegawa, Shin-ichiro Meigo; "Differential α-production Cross Sections of Iron and Nickel for 4.3 to 14.1 MeV Neutrons", *J.Nucl.Sci. Technol.*, **31(7)** 745-747 (1995)

2)Mamoru Baba, Nobuo Ito, Isamu Matsuyama, Shigeo Matsuyama, Naohiro Hirakawa, Satoshi Chiba, Tokio Fukahori, Motoharu Mizumoto, Kazuo Hasegawa, Shin-ichiro Meigo; "Measurement of Double-differential (n,α) Cross Sections of Fe, Ni, Cu and ^{50}Cr for 4.5 -14.1 MeV Neutrons", *Proc.Int.Conf. on Nuclear Data for Sci.Technol.*, (May, 1994, Gatlinburg, USA) 941-943 (1995)

3)Mamoru Baba, Isamu Matsuyama, Toshiya Sanami, Shigeo Matsuyama, Takehide Kiyosumi, Yasushi Nauchi and Naohiro Hirakawa; "Measurement of Neutron-induced Charged-particle Emission Cross Sections" *JAERI-Conf* 95-008 153-156 (1995)

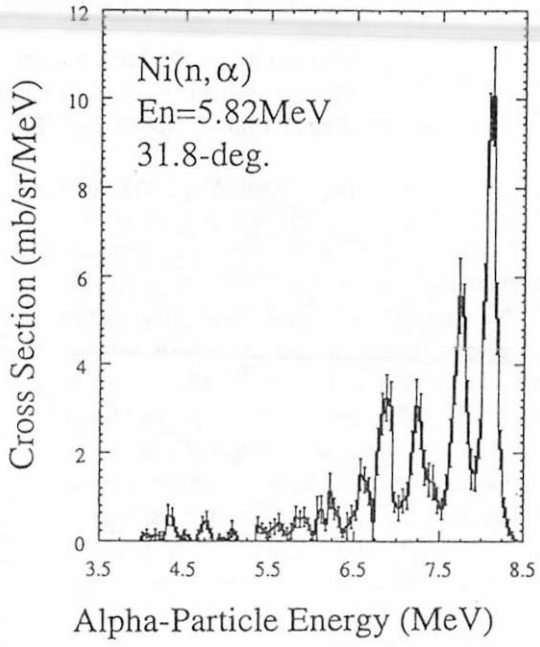


Fig.2 α-emission spectrum from Ni

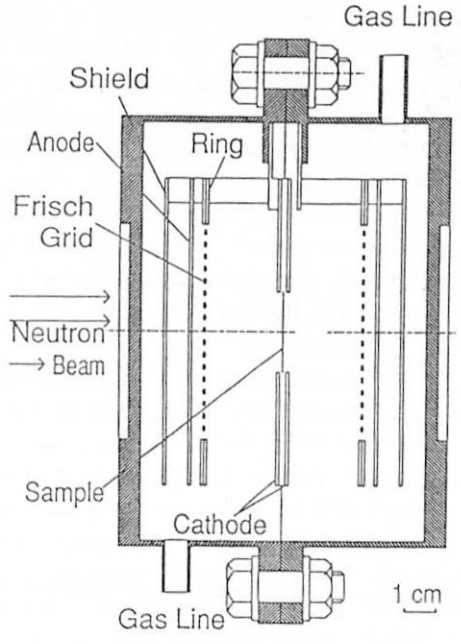


Fig.1 Schematic view of GIC

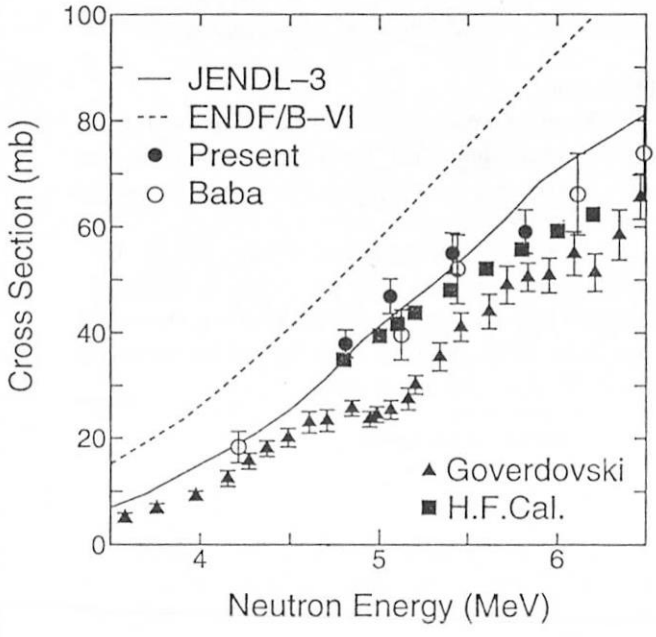


Fig.3 ^{58}Ni(n,α) cross section

Study on Doppler Effect of Metallic Fuel LMFBR with Hydrogenous Moderator
水素減速材を有する金属燃料高速炉のドップラー効果の研究

Naohiro Hirakawa[1], Kazuhumi Tsujimoto[1], Tomohiko Iwasaki[1], Yoshimasa Sakuya[1],
Takehiko Mukaiyama[2], Toshitaka Ohsugi[2], Shigeaki Okajima[2]

[1] Department of Nuclear Engineering,Tohoku University
[2] JAERI,Tokai Establishment

1. Introduction

It has been shown that although the liquid metal fast breeder reactor(LMFBR) using metallic fuel has several merits compared with the LMFBR using oxide fuel it has disadvantages in safety standpoint. It is proposed to improve the Doppler coefficient by the addition of small amount of ZrH rods in the core[(1)]. To verify this effect experimentally, a series of measurements of the Doppler reactivity of a heated sample with changing the hydrogen content at FCA was planned and the first experiment was conducted.

2. Description of Core

The experiment was carried out at FCA XVIII-1(45V) core shown in Fig.1. It is composed of 3 regions, the central test region which is composed of 7x7 drawers,the buffer region and the driver region. Outside of the core is surrounded by the depleted uranium blanket in radial direction. The loading pattern of drawers of the central region is shown in Fig.2. ZrH is simulated by the plates of Zr metal and polystylene with 45% perforation. In the buffer region, the loading pattern is same as the central region except that the polystylene with 80% perforation is used. Also a part of Zr plates is replaced by stainless(SUS) plates because of the shortage of Zr plates at FCA. In Fig.1, PD and UD are the driver drawers loaded with plutonium and uranium plates, respectively. The loading pattern of PD is also shown in Fig.2.

3. Measurement of Doppler Reactivity

The measurement was carried out with the heated sample oscillation method which is the established technique at FCA. The specifications of samples are shown in Table 1. Each sample is enclosed in a SUS can and it is set in a SUS container with heating device. The container with the sample is set in the Doppler drawer at the center of the core. At the other end of the drawer is set a sample with room temperature. By in and out the hot and the cold sample periodically,the drift of the reactor can be compensated. The change in the reactivity is measured by the change in the position of the calibrated fine control rod so that the reactor power was kept at a constant level. The reactor power was detected by an UIC and the current was compared with the standard current. The reactor power was automatically controlled and the position of the fine rod is recorded every 0.5 sec. Then the average position is obtained by taking the average of the several hundreds of recorded positions. The measurement was also carried out for the empty can and the net reactivity was obtained by subtracting the contribution of the empty can. The measurement was carried out for 20℃, 300℃, 550℃ and 800℃. The error was estimated from the deviation of several times of measurement for the same condition for each sample.

4. Calculation

The analysis was carried out by the standard method used at FCA. The effective cross sections for the core and blanket cells, the Doppler sample, heating container are obtained with SLAROM code[(2)] using JFS-3-J3.2 cross section set. In this

---

Facility and Instruments

Fast Critical Assembly (FCA)

Research Field

Reactor Physics

procedure,the infinite plate cell was assumed for the core region, but for the sample, the isolated cylinder model where the cylindrical sample is surrounded by the core material was adopted. The Doppler reactivity was calculated by the first order perturbation with PERKY[3] code using the real and adjoint fluxes supplied from the calculation of CITATION-FBR[4] code with 70 group r-z model taking into account the anisotropic diffusion coefficient.

5. Results

The results are shown in Table 2. The row for 20℃ is the reactivity of the sample replaced from the empty can. C/E values are 1.03～1.1 which overestimate the experimental values. The C/E for natural UO_2 sample is worse than for the sample of natural uranium metal. For both samples, C/E becomes better with the increase of the temperature difference. The experiments with polystylene with 80% and 95% perforation are being conducted and the general conclusion will be derived from the series of experiments.

Table 1. Doppler Samples

Sample	Material	Dia. and Length (mm)	Total mass (g)
Metal	metal(NU)	24.8x150.0	1346.7
NUO_2	UO_2(NU)	25.0x150.0	604.8

(NU) means natural uranium

Table 2. comparison of calculated and measured Doppler reactivity worths

Sample	Temperature ℃	Experiment ($10^{-6}\Delta k/k$)	Calculation ($10^{-6}\Delta k/k$)	C/E
NU-metal(25φ)	20	-152.0 ±2.84	-150.3	0.989
	20 → 300	-8.06 ±0.071	-8.45	1.049
	20 → 550	-1.33 ±0.090	-1.36	1.030
	20 → 800	-1.73 ±0.101	-1.77	1.028
NUO_2(25φ)	20	-94.3 ±2.84	-91.9	0.975
	20 → 300	-4.24 ±0.063	-4.76	1.122
	20 → 550	-7.31 ±0.067	-7.72	1.056
	20 → 800	-9.52 ±0.072	-10.1	1.058

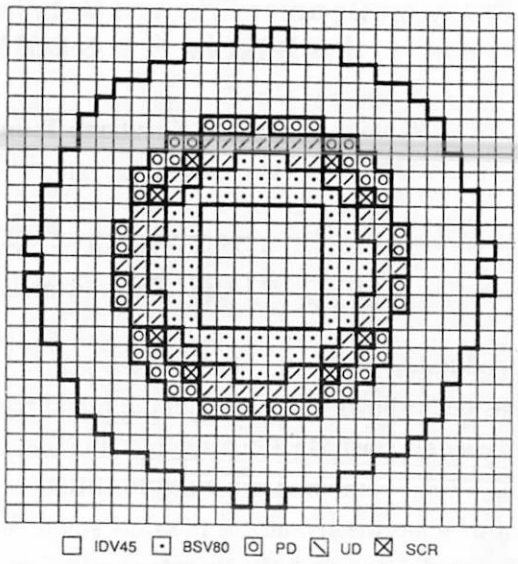


Fig.1 Cross section view of FCA XV-III(45V) core

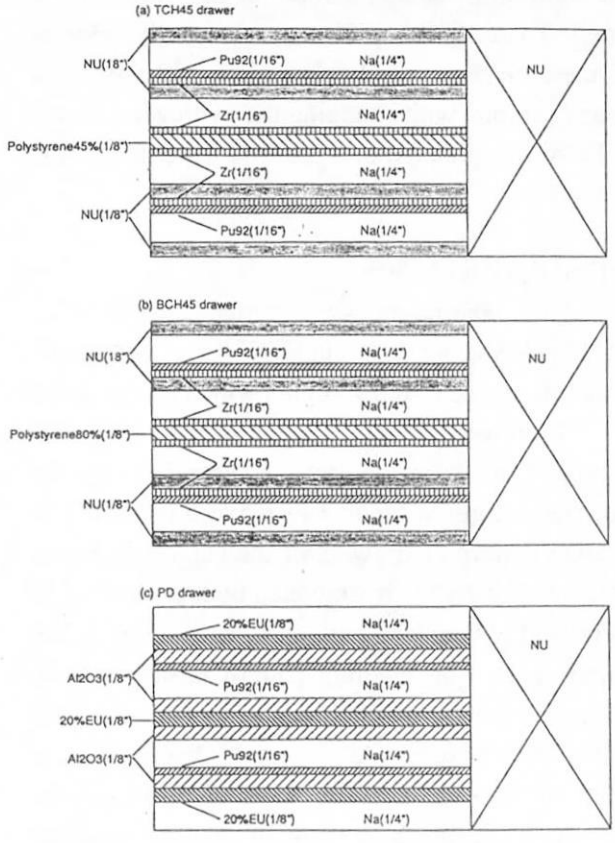


Fig.2 Drawer loading pattern

References:

(1) K.Tsujimoto & N.Hirakawa,Proc.Int'Conf.on Reactor Physics,Tel-Aviv (1994) 347

(2) M.Nakagawa & K.Tsuchihashi JAERI1294(1984)

(3) S.Iijima et al. JAERI-M 6993

(4) S.Iijima, Private communication

原子炉動力学の非線形解析

Nonlinear Analysis on Power Reactor Dynamics

H. Konno [1] and K. Hayashi [2]

[1] Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan
[2] Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai, Ibaraki, 319-11 Japan

1. Introduction

We have been studied nonlinear dynamics of power reactors near the onset of a limit cycle oscillation based on stochastic center manifold equations. We have proposed a method of nonlinear system identification based on the probability density function (pdf) of the amplitude at the steady-state for the stochastic differential equation in the complex normal form;

$$\frac{d}{dt}A = i\omega_0 A + gA - h|A|^2 A + F(t), \quad (1)$$

where A is the state variable of complex number, $F(t)$ is the fluctuating force of complex number, ω_0 is the frequency of oscillation and the constants g and h are assumed to take real numbers. The strength of noise sources in both the real F_x and the imaginary F_y part of $F(t)$ are assumed to take the same value D. The stochastic model in Eq.(1) provides the steady-state pdf of the amplitude $r(=|A|)$ and the phase $\theta(=\frac{1}{2i}log(A/A^*))$ as

$$W_s(r,\theta) = W_s(r)W_s(\theta)\ , \quad (2)$$

where $W_s(r) = W_0 \exp(-2\ V(r)/D)$
$V(r) = -\frac{g}{2}r^2 + \frac{h}{4}r^4$ and $W_s(\theta) = \frac{1}{2\pi}$.
The amplitude r and the phase θ motions are decoupled by virtue of the high symmetry of the potential function $V(r)$ and the uniform distribution of the phase in the stochastic model in Eq.(1).

However, the application of the embedding method due to Takens to the practical time-series data of power oscillation measured in the NSRR in reconstructing of the 2D phase space leads to a quasi-1D double-well type effective potential near the onset of the limit cycle oscillation; the symmetry breaking terms must be incorporated into Eq.(1). This means that the uniform distribution of the phase is violated. Also a strong contribution of parametric noise was indicated. This experimental observation is beyond the scope of the standard bifurcation theory for pure kinematical systems with few degrees of freedom.

2. Idetification of pdf

The amplitude and phase pdfs obtained from the power oscillation data in the phase-III reactor noise experiment in the NSRR are depicted by the solid line with the triangle mark in Figs.1 and 2. The mark GX indicates the strength of gain-level of feedback to the automatic control system which may increase delay-time in the control system. Namely, larger number X corresponds to larger gain-level GX, i.e., $G3 < G5$.

The experimental amplitude pdf for $G5$ is identified by the theoretical amplitude pdf:

$$W_s(r) = W_0\ \exp(\ a\ r^2 - b\ r^4\ )\ , \quad (3)$$

where W_0 is the normalization constant, a and b are fitting parameters. We get a good fit by taking $a = 10.0$ and $b = 6.5$ as seen in the dashed line shown in Fig.1(a). Though the experimental phase pdf in Fig.2(a) for $G5$ is almost uniform, a weak localization of phase is observed. So we try to fit by taking the theoretical phase pdf:

$$W_s(\theta) = W_1\ \exp(\ -c\ \cos 2\theta\ )\ , \quad (4)$$

where W_1 is the normalization constant. By choosing the fitting parameter $c = 0.3$, we get a good fit as shown in the dash-dot line in Fig.2(a). This weak localization of phase indicates that we must account for the terms $g'A^*$ and $h'|A|^2A^*$, where g' and h' are constants and * denotes the complex conjugate, as was pointed out in our previous paper.

It seems from a previous qualitative analysis that the amplitude pdf for $G3$ is identified by the theoretical amplitude pdf (3). However, we cannot get a good fit by using this distribution as shown in the dashed line in Fig.1(b). Therefore, we will adopt a new theoretical amplitude pdf:

$$W_s(r) = W_2\ \exp(\ a\ \log r - b\ r^2\ )\ , \quad (5)$$

where W_2 is the normalization constant. This amplitude pdf (5) can be derived under the influence of a parametric noise. This amplitude pdf (5) provides a good fit to the experimental one as shown in the dash-dot line in Fig.1(b). Also this amplitude pdf gives good fits in the other experimental ones for $G2$ and $G1$. On the other hand, the phase pdf (4) is available for all the cases through $G5$ to $G1$ to get good fits to the experimental ones. However, the case of $G0$ shown in the previous paper both in the amplitude and phase pdfs does not accept good fit to the above theoretical pdfs in Eqs.(3) and (5) as was expected before analysis due to its strong intermittent oscillation.

The parameters that we get good fits for the cases of $G5$,$G3$, $G2$ and $G1$ are summarized in Table I. In order to get the parameters, we have used conveniently the most probable value r_m in terms of a and b for the amplitude pdf. The most probable value r_m for the amplitude pdfs (3) and (5) take the same expression as $r_m = \sqrt{\frac{a}{2b}}$. For the phase pdf, a phase-shift $\Delta\theta$ must be introduced in replacing θ by $\theta + \Delta\theta$ in Eq.(4) to fit experimental data. The values of the phase-shift are not described.

3. Theory

When the symmetry breaking terms $g'A^*$ and $h'|A|^2A^*$ must be introduced as was explained in introduction, the amplitude and phase motions can not be decoupled in the rigorous sense. Actually, the equations of the amplitude $r(=|A|)$ and the phase $\theta(=\frac{1}{2i}log(\frac{A}{A^*}))$ are given by

$$r_t = (g + g'\ \cos 2\theta)r - (h + h'\ \cos 2\theta)r^3 + F_r(t) \quad (6)$$

and

$$\theta_t = \omega_0 - (g' - h'\ r^2)\sin 2\ \theta + F_\theta(t)\ , \quad (7)$$

where $F_r(t)$ and $F_\theta(t)$ are random forces for the amplitude and the phase, respectively. The amplitude motion in Eq.(6) gets a parametric influence from the phase fluctuation. The phase motion in Eq.(7) gets also a parametric influence form the amplitude motion. When h' can be ignored the phase motion becomes independent of the amplitude motion. However, the amplitude motion is still under the parametric influence from the phase motion.

Let us derive approximate analytical expressions of the amplitude and phase pdfs at the steady-state. Under the mean field approximation in which the term r^2 is replaced by the ensemble average $\langle r^2\rangle$, one gets the phase pdf in Eq.(4) with

$$c = g' - h'\langle r^2\rangle\ . \quad (8)$$

Note that when $h' = 0$, the phase motion is independent of the amplitude without the mean field approximation. The relevance of the nonlinear term $h'|A|^2A^*$ is not easily determined only from the phase distribution.

The application of the mean field theory to the amplitude equation, viz., the cosine term $\cos 2\theta$ is replaced by $\langle\cos\ 2\theta\rangle$, oversimplify the coupling between the amplitude and the phase. The mean field theory is not appropriate to provide the amplitude pdf (6). So let us introduce a new stochastic amplitude equation

$$r_t = (g + g'\eta(t))r - hr^3 + F_r(t)\ , \quad (9)$$

where $\eta(t) = \cos 2\theta$. Assuming the strength of the parametric noise, i.e., $\langle g'\eta(t)g'\eta(0)\rangle = Q\delta(t)$, we get an approximate amplitude pdf after the noise-correction due to the Stratonovich interpretation of the stochastic differential equation as

$$W_s(r) = W_3\ \exp[\ \frac{1}{2}a\log(Q\ r^2+D) - b\ r^2\ ]\ , \quad (10)$$

where W_3 is the normalization constant,

$$a = \frac{g}{Q} + \frac{hD}{Q^2} - \frac{1}{2}\ \text{and}\ b = \frac{h}{Q}\ . \quad (11)$$

When $D = 0$, the expression in eq.(10) reduces to Eq.(5).

It is clear that what is the necessary terms to provides the form of amplitude and phase pdfs to explain experimental results. Note that (a) the interference between nonlinear terms and noises change the strength of fluctuating components; (b) the strengthes of noises Q and D do not take constant values which are dependent on the system parameters since they are expressing the intrinsic noise sources in a complex nonlinear feedback system.

4. Conclusions

We have shown that the anomalous contribution from the parametric noise component near the Hopf bifurcation point can be ascribed to the symmetry breaking terms which are neglected in the standard nonlinear analysis or the bifurcation theory. The symmetry breaking terms in the complex normal form equation such as $g'A^*, h'|A|^2A^*$ exist in almost all oscillatory dissipative systems. One usually drop these terms under the assumption that oscillation is synchronous and spatially uniform. In nuclear power reactors there are intrinsic many noise sources, the symmetry breaking terms may be excited by them since fluctuation becomes especially large in the vicinity of bifurcation points. The data from the NSRR indicates that this conventional assumption are violated.

5. Publications

Konno H., Hayashi K. and Shinohara Y. (1994) Stochastic Center Manifold Dynamics of Limit Cycle Oscillation in Power Reactors *Ann. Nucl. Energy* **21**, 337-355.

Konno H. and Hayashi K. (1995) Stochastic Nonlinear Reactor Model near the Hopf Bifurcation *Ann. Nucl. Energy* **22**, in press

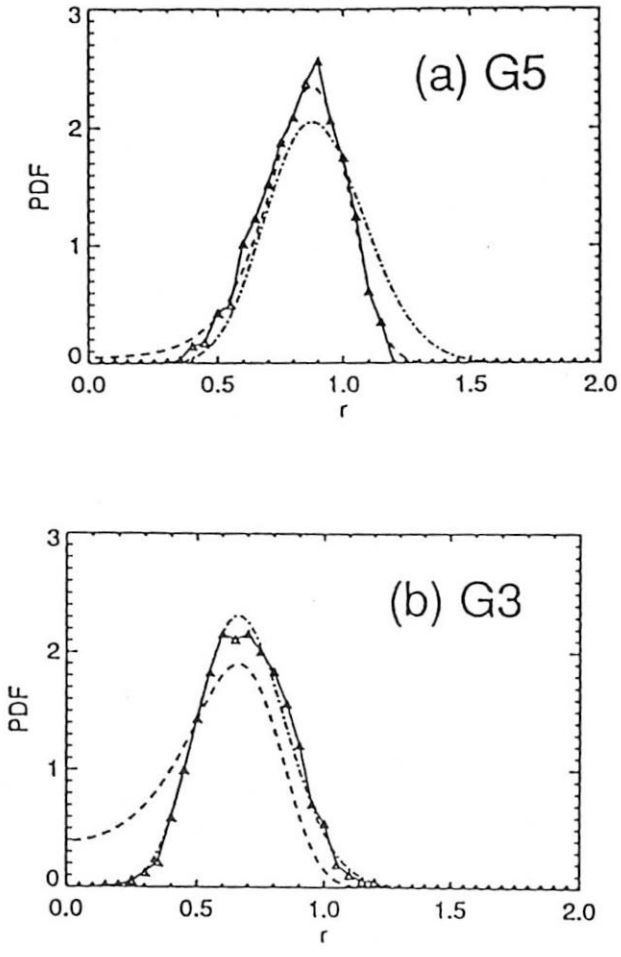


Fig. 1: Experimental amplitude pdfs $W_s(r)$ (solid line with triangle) and theoretical ones for Gain 5 and Gain 3. Dashed lines in (a) and (b) are theoretical curves due to the pdf (3) with an additive noise source. Dash-dot lines (a) and (d) are theoretical curves due to the pdf (5) with a parametric (multiplicative) noise source. We plotted the best fitted two types of pdfs in (a) and (b) to exhibit the clear significance of the interplay of contributions of two different kinds of noise sources.

Table I

	a	b	c
$G1$	1.6	11.0	1.0
$G2$	1.7	7.2	2.0
$G3$	7.2	8.2	0.5
$G5$	10.0	6.5	0.3

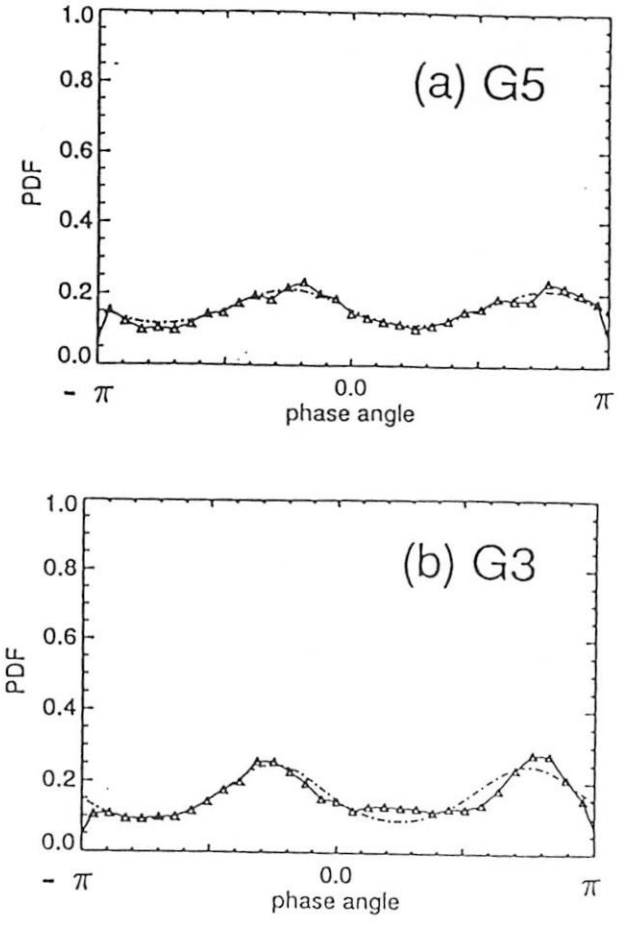


Fig. 2: Experimental phase pdfs $W_s(\theta)$ (solid line with triangle) and theoretical ones (dash-dot lines) for Gain 5 and Gain 3. It is clear that the assumption of the uniform distribution of phase is permitted in the case of (a) Gain 5.

Gamma-Ray Emission Probability of ^{182}Ta

^{182}Taのγ線放出率

H. Miyahara, G. Wurdiyanto, T. Genka[2], N. Takeuchi[2]
School of Engineering, Nagoya University
[2]Department of Radioisotopes, JAERI

1. Introduction

Determination of detection efficiency for an HPGe detector is usually required for its usage. Nuclides to be used for this purpose should have relatively long half-lives and well-defined high gamma-ray emission probabilities, and the sources determined the disintegration rates should be easily obtainable. Unfortunately, there is a lack of such standard sources to cover the energy range between 130 to 250 keV. Although ^{182}Ta source with known disintegration rate that is one candidate is not obtained commercially, it can be easily produced in a reactor. Then we are carrying out the experiments to produce the source, to determine the disintegration rate and to improve the certainties of the gamma-ray emission probabilities.

2. Experimental

Sources of ^{182}Ta were produced by thermal neutron irradiation of natural tantalum (natural abundance of ^{181}Ta : 99.9877%) in the JRR-3M (neutron flux : 2×10^{14} cm^{-2} s^{-1}, irradiation time : 20 min). Samples for irradiation were foils with thickness of 0.01 mm, metal powder and $TaCl_5$. After the irradiation, the foil was sandwiched by metallised VYNS films, and the others suspended in distilled water were dropped on the same VYNS film and covered after drying. The disintegration rate and the gamma-ray intensity were measured by a 4 pai-beta pressurised proportional counter, a high purity germanium gamma-ray detector and a live-timed two-dimensional data acquisition system ($4\pi\beta$(ppc)-γ(HPGe) coincidence apparatus) [1], and then the gamma-ray emission probabilities were calculated. The gamma-ray detection efficiencies for the HPGe detector were calibrated by measurements of ^{57}Co, ^{60}Co, ^{133}Ba, ^{152}Eu and ^{166m}Ho that the disintegration rates and the gamma-ray intensities were determined by similar measurements to those for the sample sources. The gamma-ray emission probabilities for these standard sources are the evaluated values by IAEA [2] and our previous results [3].

3. Results

As ^{182}Ta emits multiple gamma-rays, coincidence efficiency functions to determine the disintegration rate can be obtained for many gamma gate sets. Those obtained from the gate sets of the 229, 1189 and 1231 keV gamma-rays showed good results among the cases of 11 gate sets, because these gamma-rays are emitted with high probabilities and because the slopes of the coincidence efficiency functions were gentle. The sources of metal foil showed large self-absorption of beta-rays and $TaCl_5$ which was expected to give better result did not adhere on the VYNS films. Finally, the sources made from metal powder by the aluminum chloride or Ludox treatment were best. The gamma-ray emission probabilities obtained by using these sources are shown in table and the standard deviations for six series of measurements agreed with the standard deviations of each measurement except for the results of the 85 and 100 keV gamma-rays. These values agree almost with the published values, but the uncertainties of the present results were improved to be smaller than the published values. However, that for the 100 keV gamma-rays is differed by about 8%.

Facilities and Instruments
JRR-3M, PN-1

Research field
Radiation Measurement

4. Summary

Though the metal powder of ^{182}Ta is most appropriate in the disintegration rate measurement, it is necessary to examine the sources of another chemical form. The emission probabilities of gamma-rays from the 150 to 260 keV showed the certainty considerably better than the published values, and the ^{182}Ta source can be used as a standard source. However, that of the 100 keV gamma-rays is required to examine further.

References

[1] H. Miyahara, S. Kitaori, Y. Nozue and T. Watanabe, Appl. Radiat. Isot. **40** (1989) 343.

[2] IAEA-TECDOC-619, "X-ray and Gamma-ray Standards for Detector Calibration" (IAEA, Vienna, 1991).

[3] H. Miyahara, H. Matumoto, C. Mori, N. Takeuchi and T. Genka, Nucl. Instr. and Meth. **A339** (1994) 203.

[4] U. Schötzig, K. Debertin and K. F. Walz, Nucl. Instr. and Meth. **169** (1980) 43.

Table The present and the published gamma-ray emission probabilities for ^{182}Ta.

γ-ray energy (keV)	Schötzig et al.[4]	Present work
84.7	2.63(10)	2.665(24)
100.1	14.23(42)	13.226(65)
113.7	1.87(6)	1.821(11)
152.4	6.95(9)	6.996(26)
156.4	2.63(5)	2.672(11)
179.4	3.09(4)	3.096(12)
198.4	1.44(2)	1.460(6)
222.1	7.50(10)	7.434(27)
229.3	3.65(5)	3.605(14)
264.1	3.62(6)	3.581(14)
1121.3	35.30(32)	35.038(125)
1157.3	—	1.038(7)
1189.1	16.44(15)	16.746(61)
1221.4	27.17(25)	27.596(100)
1231.4	11.58(11)	11.898(47)
1257.4	1.50(2)	1.527(7)
1289.2	1.36(2)	1.473(7)

A study on estimation of conversion or breeding characteristics of fertile materials

親物質の転換・増殖特性予測精度向上に関する研究

Keiji Kobayashi[1], Hironobu Unesaki[1], Shigeaki Okajima[2], Takeshi Sakurai[2], Hiroyuki Ooigawa[2], Tatsuo Nemoto[2], Keiji Kanda[1], Takehiko Mukaiyama[2]

[1]Research Reactor Institute Kyoto University

[2]Department of Reactor Engineering, Tokai Research Establishment, JAERI

1. Introduction

It is important for accurate estimation of breeding (or conversion) characteristics of a breeding (or conversion) reactor to test nuclear data of fertile materials by experimental data. For this purpose, we have measured sample reactivities of fertile materials such as ^{238}U and ^{232}Th at Fast Critical Assembly (FCA) in JAERI so far for many kind of reactor neutron spectrum. Calculational work was also started from 1993. The results are presented here comparing with the experimental ones.

2. Calculational method

The SRAC code system was used in the calculation. The main calculational conditions we selected is as follow.

(1) nuclear data library : 107 group library based on the JENDL-3.1

(2) cell calculational method : 107 group collision probability method of one dimensional infinite slab geometry and of perfectly reflective boundary condition.

(3) whole core calculation : two dimensional 107 group R-Z diffusion method by CITATION code included in the SRAC. Reactivity was calculated by first order perturbation method.

3. Results

Examples of the calculational results are shown in Table 1 together with that of fissile samples as ratios to the experimental results (C/E). XV-1 and XV-2 in the Table 1 are the core names constructed in the FCA to mock up high conversion light water reactor. 45V, 65V and 80V denote void ratios of the cores. Neutron spectrum are hardened with increase of void ratio. Samples are 93% and 20% enriched uranium (EU), 92% fissile Pu, two and four sheets of 1/8" thick Th, DUO_2 and natural uranium (NU) plates.

4. Discussions

From Table 1, accuracy of calculation is

FCA (Tokai Estab.) Reactor Physics

worse in the fertile samples, especially in Th samples, than the fissile. This tendency is observed in other cores in spite of different neutron spectrum and was also observed in last year's results. One of possible reason is seems to be insufficiency of nuclear data library used. Table 2 shows a comparison between two results based on different library, JENDL-3.1 and its new version JENDL-3.2. Apparent improvement was achieved by the JENDL-3.2 in this case. Same calculations and comparisons are performing for all other cores to confirm this improvement.

Table 1 C/E values of sample reactivity for various cores

Sample	XV-1	XV-2(45V)	XV-2(65V)	XV-2(80V)
EU(93)	1.143 ±0.5%	1.054 ±0.8%	1.027 ±0.8%	1.000 ±1.0%
EU(20)	1.219 ±1.4%		1.002 ±3.6%	0.946 ±4.6%
Pu(92)	1.247 ±0.8%	1.037 ±1.5%	1.020 ±1.5%	0.964 ±1.7%
Th(1/8)*2	0.763 ±2.4%	0.821 ±4.6%	0.852 ±4.8%	0.776 ±5.7%
Th(1/8)*4	0.741 ±1.3%	0.821 ±2.7%	0.755 ±2.5%	0.797 ±3.3%
DU02(1/8)*2	0.566 ±4.8%	0.840 ±12.5%	1.114 ±17.9%	0.768 ±16.7%
DU02(1/8)*4	0.920 ±2.8%	0.964 ±5.8%	1.143 ±7.5%	0.984 ±8.8%
NU(1/8)*2	0.803 ±4.6%	0.919 ±9.0%	0.864 ±8.6%	0.714 ±9.1%
NU(1/8)*4	0.929 ±2.0%	1.034 ±4.2%	1.003 ±4.2%	0.927 ±5.1%

Table 2 Comparison of C/E values by using different library for the FCA XIV-1 core

Sample	JENDL-3.1	JENDL-3.2
EU(93)	0.851	1.068
EU(20)	0.901	1.003
Pu(92)	0.915	0.990
Th(1/8)*2	0.696	1.010
Th(1/8)*4	0.690	0.950
DUO2(1/8)*2	0.691	1.244
DUO2(1/8)*4	0.748	1.112
NU(1/8)*2	0.688	1.097

微視的シミュレーションによる重イオン核反応の研究
Study of Heavy Ion Nuclear Reactions with Microscopic Simulation

Hisashi Horiuchi, Tomoyuki Maruyama, Andreas Engel, Akira Ono,
Yoshiko Kanada-En'yo, Akira Iwamoto*, Yasuaki Nakahara*, and Toshiki Maruyama*

Department of Physics, Kyoto University, Kyoto 606-01

*Advanced Science Research Center, JAERI, Tokai, Ibaraki 319-11

1. 序論

中高エネルギー領域の重イオン反応を微視的シミュレーション理論であるQMD（量子分子動力学）法とAMD（反対称化分子動力学）法を用いて系統的に研究することを目的としてこの協力研究は行われてきている。 大学側は、主としてAMD法を中心とした研究を行い、原研側は主としてQMD法を中心とした研究を行う。 入射エネルギーの上昇に伴う核反応機構の変化の研究等、基礎的に重要な課題を追究するが、予言能力の高い計算コードの開発につながるように理論の精密化も考慮する。

2. 集団的フローと状態方程式

前年度は^{12}C + ^{12}C系について集団的フローの研究を行ったが[1]、今年度は質量数の大きい^{40}Ar + ^{27}Al系について核子ならびにフラグメントの集団的フローの研究を行い、核物質の状態方程式についての知見を前進させた[2]。 質量数の大きい系であるので、有効核力としてはGogny forceを採用した。 Gogny forceは核子の光学ポテンシャルのエネルギー依存性を正しく再現する。実験データはフランスのGANILのもので、電荷Z=1とZ=2のフラグメントの集団的フローがexclusiveに測定されている。 AMD（反対称化分子動力学）法は実験データを見事に再現することが示された。 また更にGogny forceのかわりにSKG2 forceを採用するならば、バランスエネルギーを始めとする実験データの基本的部分が再現できないことが示された。Gogny forceは核物質の非圧縮率K=228 MeVのsoft forceであり、それに対しSKG2 forceはK=373 MeVのstiff forceである。 従って^{40}Ar + ^{27}Al系の解析からはsoft forceが支持される。但しSKG2 forceは平均場の運動量依存性を再現しないforceであるので、stiff forceの不適格性を確定する為には、平均場の運動量依存性を再現するstiff forceをもちいてデータの再現を試みる必要がある。

3. 連続状態への陽子非弾性散乱

E_p = 90, 200MeVの^{12}C(p,p'x)、E_p = 120MeVの^{58}Ni(p,p'x)につき、様々な放出陽子エネルギー$E_{p'}$での角分布を良く再現出来た。多段階過程の寄与を調べ、また核内2核子衝突断面積依存性が小さいことを見出した。後者の理由を、反応断面積、one-step断面積、蒸発陽子断面積を分析することにより、明らかにした[3]。

4. 高エネルギー陽子非弾性散乱における△粒子生成の研究

AMDに核子以外の自由度として△粒子を加えた。これを用いて、E_p = 800MeVの^{12}C(p,p'x)の様々な放出角度でのエネルギー・スペクトルの実験値が良く再現出来た。準弾性散乱のピークと△粒子生成に起因する幅広いバンプの同時再現は$NN \to NN$と$NN \leftrightarrow N\triangle$の衝突断面積の大きさに対する情報を与える[4]。

5. AMDの改善と原子核の統計熱力学的性質の研究

AMDでの核子の運動量分布は、核子波束の運動量中心値とその広がりとの両方で表現される。 核子波束の大きい運動量成分が核外に放出されるに十分な運動エネルギーを持っていても、運動量中心値の方が核外に放出される程には大きくない場合は、結局波束全体が核外に放出されないことが起こる。 これは核

子波束の大きい運動量成分が本来表現している核外に放出される核子の確率を殺してしまっている。 そこで、核表面付近では核子波束の大きい運動量成分が核外放出され得るように多少の修正をAMDに施す。この修正を施した後で原子核の温度(T)と励起エネルギー(E^*)の関係を計算すると、$E^* \approx (A/12)T^2$という結果を得た[5]。 これは、この修正をしないときに得られる$E^* \propto (3A)T$という古典気体的振舞いと比較すると大きな違いである。

6. Publications

[1] A. Ono, H.Horiuchi, and Toshiki Maruyama, Phys. Rev. **C48** (1995), 2946. (Nucleon Flow and Fragment Flow in Heavy Ion Reactions)。

[2] A. Ono and H.Horiuchi, Phys. Rev. **C51** (1995), 299. (Flow of nucleons and fragments in ^{40}Ar+^{27}Al studied with AMD.)。

[3] E. I. Tanaka, A. Ono, H.Horiuchi, T. Maruyama, and Andreas Engel, to be published in Phys. Rev. C.(1995) (Proton inelastic scattering to continuum studied with antisymmetrized molecular dynamics)。

[4] Andreas Engel, E. I. Tanaka, T. Maruyama, A. Ono, and H.Horiuchi, 国際会議アブストラクト：北京国際核物理大会 (Delta degrees of freedom in antisymmetrized molecular dynamics.)。

[5] A. Ono and H.Horiuchi, 原研先端基礎研研究会 (1994) (Improvement of the Nucleon Emission Process and the Statistical Property in AMD.)。

Measurement of He production cross sections for 14MeV neutrons

14MeV中性子照射試料中のHe量測定に関する研究

研究代表者　神田 幸則　（九州大学　総合理工学研究科）
前川 洋　（日本原子力研究所　原子炉工学部）
研究協力者　鷹尾 良行　（九州大学　総合理工学研究科）
池田 裕二郎（日本原子力研究所　原子炉工学部）

1. はじめに

核融合炉材料の研究開発における大きな問題の一つに、D-T反応時に発生する14MeV中性子による炉壁材料の重照射損傷がある。特に、炉壁材料中での(n, xα)反応によるHe生成に関する研究は、He脆性の問題から炉壁材料選択における重要な検討課題である。そこで、材料中のHe生成量を定量的に把握するためにHe生成断面積が必要であり、本研究では、種々の元素についてのHe生成断面積の測定を行ってきた。

現在、核融合炉材料の第一壁の候補材としては、産業における経験の豊富さ等から、ステンレス鋼が第一候補として考えられている。本研究では、ステンレス鋼の構成元素である15元素について中性子照射を実施し、He生成試料の作製を行った。現時点では、試料の測定を開始しており、中性子照射実験の詳細と測定結果の一部について報告する。

2．実験

2.1 中性子照射試料

照射試料として用いた材料を表1に示す。各試料は、２０分間のアセトン浴中での超音波洗浄の後、7×10^{-4}Pa以下の真空度で１時間の加熱を行い、脱ガス処理を行った。温度は、1000℃程度であったが、融点が1000℃より低い試料は、その融点の80％を昇温条件とした。また、試料には、14MeV中性子により生成されるα粒子の試料表面からの放出を補償するために、同一材料により被覆を施した。一部、同一材料による被覆が困難な試料（C, Cr）に関しては、He生成断面積の十分小さいとされるAuを用いた。被覆試料は生成α粒子の各材料内での飛程[1]に対して十分な厚さを有している。また、これらの試料は、過去の実験値であるHe生成断面積、および残留放射能の冷却に要する時間を考慮して、次のようなグループに分け設置した。

A1～A5　：Al, Cr, Ti, Cu, Fe, Ni, Si, C
A6～A10：Al, Zr, Nb, Mo, Cr, Ti, Cu, Fe, Ni, Si, C
B1～B5　：Zr, Nb, Mo（B1, B2の最後方にはC(ダイヤモンド)を設置）
C　　：Pb, Au, Sn, Ta

各試料グループ中における試料の並び方は、上記の通りである。

2.2 中性子照射

中性子照射は、日本原子力研究所の強力中性子源(FNS)で実施した。試料の設置位置を図１に示す。各試料を中性子源の回りに角度を変えて配置することにより照射される中性子のエネルギーを変化させている。中性子エネルギーの決定はモンテカルロ・コードMORSE-DDを用いて求められたスペクトルにより行った(図２)。得られた中性子エネルギーは、13.5～14.9MeVの範囲である。中性子フルエンスは、各試料グループ中にモニター用として挿入したNbの^{93}Nb(n, 2n)^{92m}Nb反応を利用して、放射化法により決定した。

2.3 He生成量の測定

試料内に生成蓄積されたHeは、九州大学で開発した微量He原子測定装置を用いて測定する。現在測定を遂行中である。

3．結果及び考察

前記の試料に対する中性子照射を完了し、中性子

研究施設と装置名
ＦＮＳ　強力D-T中性子源

研究分野
核データ・中性子核反応断面積測定

フルエンスの決定を行った。得られた中性子フルエンスは、Aグループの前方向で $3\sim6\times10^{14}$ (n/cm^2), Aグループ後方で $1\sim1.6\times10^{14}$(n/cm^2), Bグループで $2\sim5\times10^{15}$(n/cm^2), Cグループで $3\sim8\times10^{15}$(n/cm^2)であった。各測定値は、~4.4%程度の誤差を含んでいる。

現在、Feの He生成断面積の測定を実施しており、その結果について報告する。本研究の測定結果を比較するのに最も良いデータとして、同様に He集積法で測定された Kneff ら[2]の中性子エネルギー14.8MeVでの実験結果があり、48±3mbの値が示されている。14.9MeVでの本研究における測定値は、これより5mb程度低い値を示しており、中性子フルエンスの決定における誤差±4%及び生成 He 量測定の誤差 3.7%を考慮すると、全体誤差として±2.4mb 程度の誤差を含んでいる。従って、本測定結果は、Kneff ら[2]の値と誤差の範囲で一致している。

4．成果の公表

1) Y.Takao, Y.Kanda, T.Yonemoto, K.Yamaguchi, K.Yamasaki, H.Hashimoto, Y.Ikeda, and H.Maekawa, "Cross Section Measurement of (n,xα) Reactions for Al and Si around 14MeV", Proc. International Conference on Nuclear Data for Science and Technology (Gatlinburg, Tennessee), 929-931(1994).

5．参考文献

(1)ZIEGLER, J.F.: *"Helium: Stopping Powers and Ranges in All Elemental Matter"*, Pergamon Press, New York, (1977).

(2)KNEFF, D. W., et al.: *Nucl. Sci. Eng.*,**92** 491 (1986).

表1　中性子照射試料

元素	サイズ(mm)	公称化学純度(%)	元素	サイズ(mm)	公称化学純度(%)
C	12×8×0.5	−	Cu	12×8×1.0	99.994
ﾀﾞｲﾔﾓﾝﾄﾞ	0.053 (g)	99.9999	Zr	12×8×0.5	99.9
Al	12×8×1.0	99.999	Nb	12×8×1.0	99.9
Si	12×8×0.4	99.999	Mo	12×8×1.0	99.95
Ti	12×8×1.0	99.5	Sn	12×8×0.5	99.999
Cr	12×4×1.5	99.9	Ta	12×8×1.0	99.95
Fe	12×8×0.8	99.99	Au	12×8×1.0	99.95
Ni	12×8×1.0	99.97	Pb	12×8×0.5	99.999

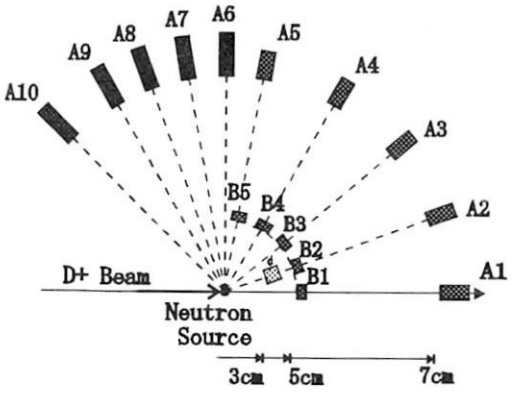


図1　中性子照射試料設置位置

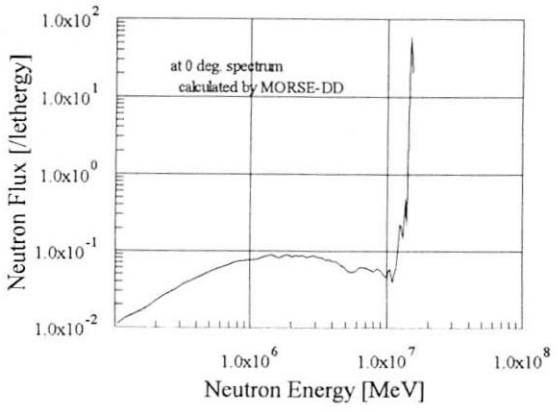


図2　0°方向の中性子スペクトル

A Study of High Resolution Cryogenic Dielectric X-ray Detector

強誘電体を使用した高分解能極低温X線検出器の研究

Takeji Sakae[1], Keisuke Maehata[1], Kenji Ishibashi[1], Hidehiko Arima[1], Nobuhiro Shigyo[1], Masaki Katagiri[2] and Masaharu Nakazawa[3]

[1]Faculty of Engineering, Kyushu University

[2]JAERI

[3]Faculty of Engineering, University of Tokyo

1. Introduction

Cryogenic detectors such as the microcalorimeter and the superconducting tunnel junction (STJ) are expected to perform X-ray detection with excellent energy resolution. The microcalorimeter induces the temperature rise proportional to the energy of incident X rays in very low temperature. Dielectric cryogenic detector utilizes the glass ceramics whose dielectric constant strongly depends on the temperature. By applying the constant bias voltage to a capacitor made of such ceramics, the calorimeter generates the exponentially decaying signal current whose integrated charge is proportional to the energy deposition of X ray. The preamplifier of the dielectric detector is designed to process the decaying signal with sufficient S/N ratio. Since similar decaying signal is observed in the radiation detection by the scintillation detector and the STJ detector, the signal processing of such detectors is expected to be applied to that of the dielectric detector. Therefore, in this work, we analyze characteristics of signal processing of the preamplifier for the STJ detector by taking into account of the decaying time constant. Furthermore, several noise contributions to the output voltage of the main amplifiers are estimated for an operation of the cold preamplifier at 4.2K.

2. Output Voltage of Preamplifier

Fig.1 shows a circuit diagram of the cryogenic detector connected with the preamplifier provided with the feed back resistance and capacitance. The current source in Fig. 1 generates decaying current signal expressed by $i_s(t) = Q/\tau_0 \exp(-t/\tau_0)$. Symbols are listed in the nomenclature. The output signal of the preamplifier is given by

$$V_{out}(t) = -A\frac{Q}{C_e}\frac{1}{1-\tau_0/\tau_{in}}\left(e^{-t/\tau_{in}} - e^{-t/\tau_0}\right) \qquad (1)$$

where $\tau_{in} = C_e R_L$, $C_e = C_d + C_{st} + (A+1)C_f$ and $1/R_L = 1/R_d + (A+1)/R_f$. To demonstrate the example of performance of the cryogenic detector, Fig.2 shows output voltage of the preamplifier of A = 80000, R_f = 500MΩ and C_f = 2pF for the detection of X ray of 6keV by STJ detectors, STJ-K and STJ-L. The decaying time constant τ_0 of STJ-K and STJ-L is 0.6 and 5.0μs, respectively. The rise time of several μs of the output voltage is quite longer than that of conventional semiconductor detectors.

3. Shaping and Noise Contribution

The signal from the preamplifier is transmitted to the main amplifier to be amplified and shaped to a convenient form for the further processing such as a multichannel analyzer. Since the signal to noise (S/N) ratio is the most important parameter for the measurement with an excellent energy resolution, shaping characteristics of the main amplifier are analyzed concerned with the signal from the preamplifier in consideration of the noise contribution. In this work, the CR-$(RC)^4$ shaping is considered in order to simplify the analysis. The time

Facilities and Instruments
Kyushu University

Research Field
Nuclear Instrumentation

constant of each stage takes the same value defined by $\tau = RC$. The output voltage after shaping of the signal from the preamplifier as sown in Fig.2 is calculated by the use of the transfer function of the shaping network. The resultant pulse height V_{ph} is obtained from the calculated peak voltage of the shaping output. Fig.3 shows the equivalent circuit for analysis of the noise contribution. The voltage source n_a and n_b indicates Johnson noise of the resistance of the detector and the feedback resistance, respectively. In the operation of the detector, the constant leakage current I flows through the detector and I acts like the gate leakage current in the field effective transistor (FET) of the preamplifier. The current source n_c represents the noise arises from I. The last voltage source n_d is generated by the shot noise of the FET, where R_{eq} and T_{eq} is the equivalent noise resistance and temperature of the FET, respectively. The noise voltage observed at the output of the preamplifier is filtered by the shaping network. The root mean square (RMS) value of the total noise voltage after shaping Vn_{tot} is evaluated from the noise voltage appears at the output of the equivalent circuit Fig.3 and the transfer function of the shaping network. The energy resolution ΔE is given by $\Delta E = 2.36 Vn_{tot}/V_{ph}$. The cooled preamplifier with GaAs FET has been studied for reduction of the noise contribution. Comparison of ΔE of STJ-K for 6keV between the preamplifier of the conventional Si FET and the cooled GaAs FET is shown in Fig.4. The GaAs FET is expected to improve the energy resolution.

4. Conclusion

To develop the preamplifier for the cryogenic detector, characteristics of signal processing of the preamplifier are analyzed by means of equivalent circuit diagrams for the decaying current signal generated by the STJ as an example. Furthermore, the energy resolution is estimated by taking the noise contribution of the preamplifier into account. The cold GaAs FET preamplifier is expected to improve the energy resolution.

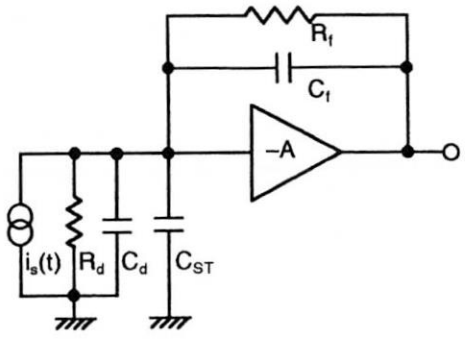


Fig.1 Circuit diagram of the STJ detector connected with the preamplifier

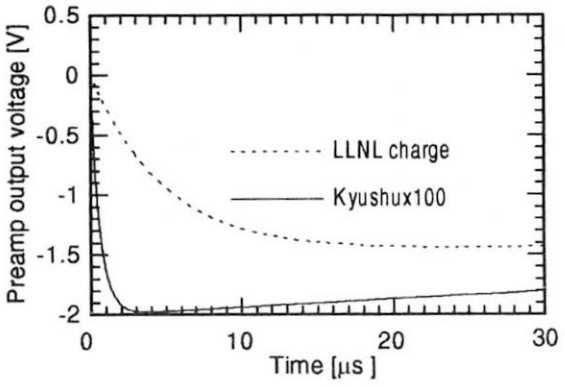


Fig.2 Output voltage of the preamplifier

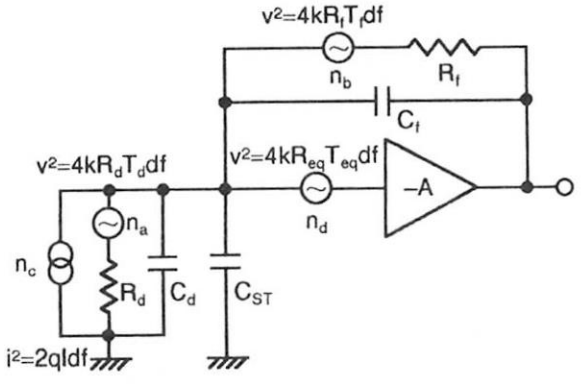


Fig.3 Equivalent circuit diagram of noise sources

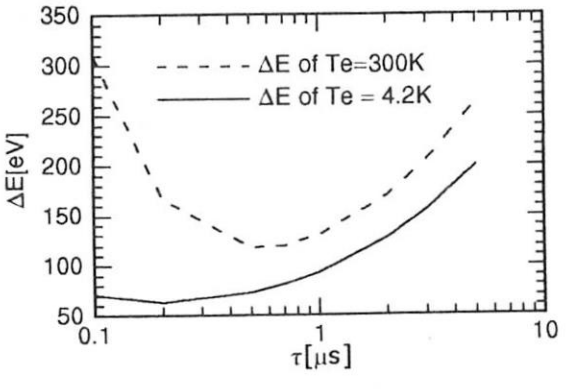


Fig.4 The energy resolution ΔE arises from electronics noise

Cooling Ability of Dense Gas-Solid Suspension
高濃度固気混相流による冷却方式に関する研究

A.Shimizu, T.Kunugi*, T.Yokomine, K.Ezato, K.Yuuki, K.Abe and H.Yoshida*

Department of Energy Conversion Engineering, Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences,Kyushu University
*Tokai Establishment, JAERI

1. INTRODUCTION

Gas is promising as the coolant of fusion power reactors in that it receives no MHD flow resistance of plasma-confining magnetic field whereas high efficiency energy conversion is possible. However, gas-cooling of several plasma facing components (PFCs) is considered to be practically impossible due to its poor heat transfer. The authors have tried so far in a series of researches to verify the possibility of gas-solid suspension as an alternative coolant. Of several PFCs, the divertor has a key and the suspension impinging jet was assigned to its cooling. Impinging jet of gas-solid suspension can realize an excellent heat transfer coefficient around its stagnation point. Although the region of the prominent heat transfer is restricted to a narrow region, the divertor region which is exposed to the extreme high heat flux is also restricted so that the impinging jet is a very attractive configuration for the divertor cooling.

Prior to the experimental study, a tentative goal of 20,000 W/m^2K was set as the heat transfer coefficient based on the expected temperature level of both coolant and plate materials.

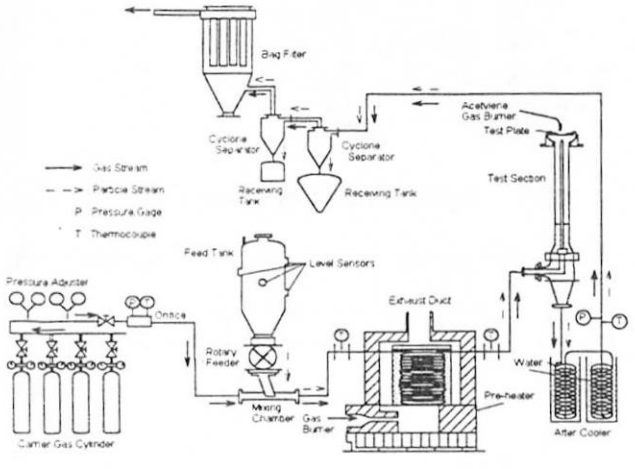


Fig.1 Experimental Apparatus[1]

2. EXPERIMENT[2]

The heat transfer experiment was performed by use of the experimental suspension line of Kyushu University (Fig.1). A test plate which models the divertor was heated from one side by an acetylene gas burner and cooled from other side by the suspension impinging jet of nitrogen and commercial glassy carbon, which is shown in Fig.2. Evaluation of the heat flux was achieved by measuring the temperature distribution within the test plate and solving heat conduction equation within it with measured temperature values as boundary conditions. The measurement was performed one-dimensionally first and extended later to two-dimensional case. Fig.3 shows the typical calculated temperature distribution in the test plate. Fig.4 as well as Table 1 summarize measured heat transfer coefficients along with other conditions, where, Γ: solid loading ratio;

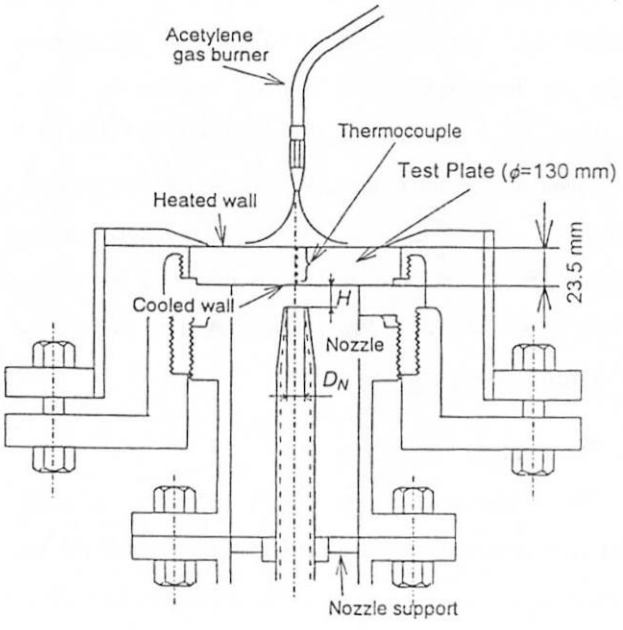


Fig.2 Detail of Test Section

[1] Facilities and Instruments
HENDEL, Plasma Gun

[2] Research Fileds
Nuclear Engineering, Fusion Engineering

Re_N: nozzle Reynolds number; T_F: temperature of suspension jet; U_N: gas velocity at nozzle exit; C_s/C_p: ratio of specific heat of particle material to that of gas at constant pressure; Γ_{th}: thermal loading ratio; h: heat transfer coefficient at stagnation point.

The maximum value is about 15,000 W/m^{2}K which does not reach the target. However, the solid flow rate was restricted by a strong flow vibration observed in the test line and, if the loading is increased to about 7 or 8, it seems possible to reach the target value.

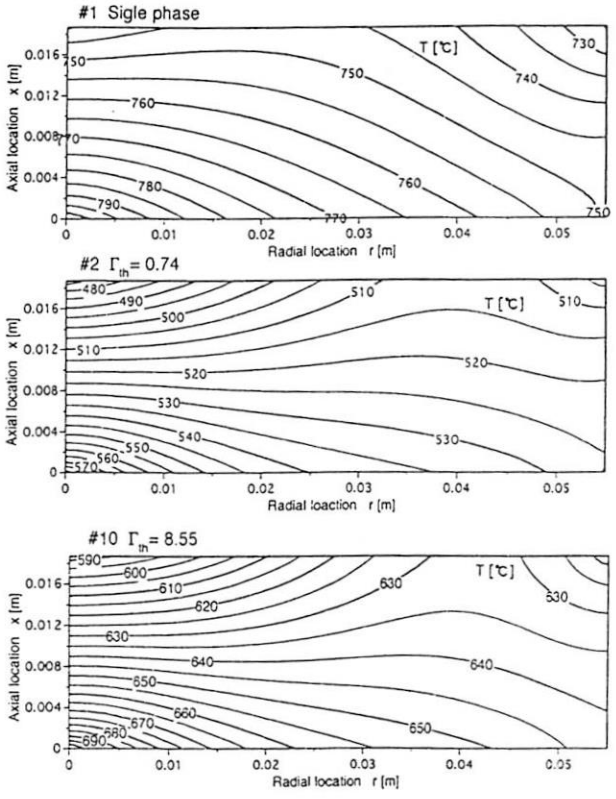


Fig.3 Calculated Temperature Distributions in Test Plate

Table 1. Experimental Parameters and Results

No.	Γ	Re_N $\times 10^4$	T_F (K)	U_N (m/s)	C_s/C_p	Γ_{th}	h (W/m^{2}K)
1	0	7.14	444	114	0	0	2090
2	1.16	10.00	282	72	0.63	0.74	6290
3	1.68	5.62	625	159	1.32	2.22	7280
4	2.70	5.54	644	165	1.34	3.61	7590
5	3.68	5.57	639	164	1.33	4.90	7550
6	4.27	5.73	612	157	1.31	5.58	8360
7	5.35	5.89	585	149	1.28	6.83	8630
8	5.49	5.95	571	145	1.26	6.91	8650
9	6.21	5.96	580	149	1.27	7.88	8370
10	6.82	6.02	566	145	1.25	8.55	9270

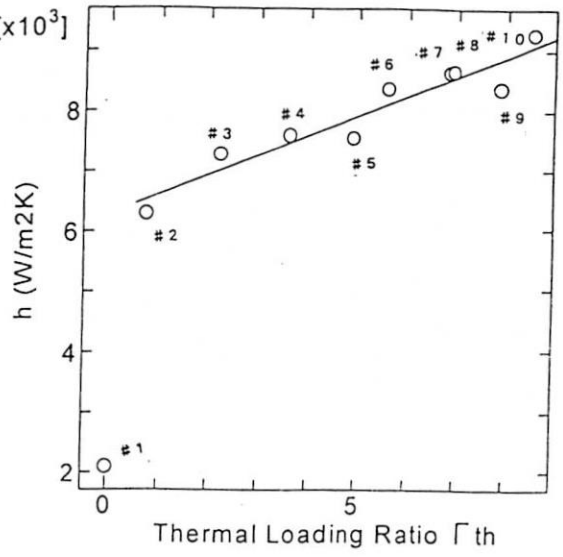


Fig4 Heat Transfer Coefficients vs. Thermal Loading Ratio

3. FUTURE SCOPE

This research program is scheduled to be continued for one more year. In the next stage, the heating of the target plate is to be done by use of a plasma gun which can make the heating condition more realistic than does the acetylene burner.

4. PUBLICATIONS

1) A.Shimizu, T.Yokomine, S.Hasegawa, T.Kunugi and Y.Seki, "Impinging Jet Heat Transfer Enhancement of Dense Gas-Solid Suspension Flow", Proc. ASME/JSME Thermal Engineering, Vol.2 pp.143-148 (1995)

2) A.Shimizu, T.Usui, K.Kashirajima and T.Yokomine, "Experiments on Impinging Jet Heat Transfer of Gas-Solid Suspension with High Heat Flux", Proc. Symp. Heat Transfer Japan, Vol.1, pp.241-242 (1995)

放射線固体物理

総括責任者　蔵元英一（九州大学・応用力学研究所　教授）

この研究グループには10の研究課題が含まれており、その対象は金属から非金属まで広い範囲の物質に及んでいる。

「機能性材料における構造と物性の放射線照射効果」では、酸化物高温超伝導体薄膜や細線などの臨界電流が、照射することにより磁束のピンニングにより増加する現象が知られているが、これの微細構造の変化との関連を追求するものである。伝導性次元と過剰電気伝導率の関係を用いて実験結果を解釈することにより酸素脱離について考察している。さらに今後の研究の継続発展が望まれる。

「黒鉛およびゼラミックスの照射効果」では、熱分解黒鉛にボロンをドープした試料に、熱中性子照射した後の熱伝導度測定結果を非照射試料と比較を試みたがしかるべき結果は得られていない。今後内部摩擦の実験をさらに進め、ボロン添加の影響を明らかにしていくことが期待される。

「イオン伝導性・半導体特性を有する非晶質材料の構造研究」においては$(1-x)B_2O_{3-x}Ti_2O$ ガラスについて、主としてラマン分光法によりその構造に関する研究が行われている。平面的構造のBO_3と四面体構造のBO_4の挙動が重要であることが次第に明らかになってきており、電気的特性の発現との関連がより明確になっていくことが期待される。

「ダイヤモンド結晶の照射損傷に関する研究(II)」においては試料作成、照射、アニールの諸過程を通して種々の形態の欠陥を導入してESR信号を測定することから望ましい光学的、電気的性質を有するダイヤモンドのの発見に努力している。欠陥の構造、とくに安定性に関する研究が進むことが望まれる。

「窓材料の14MeV中性子照射効果」は典型的な核融合炉材料の開発研究であり、石英にあてたDT中性子フラックスと発光特性との間の相関について有意義な結果を得ている。今後、細かい機構に関する研究が進み、窓材が十分機能するような最適材料に関する情報が得られることが期待される。

「二重ビーム照射による損傷基礎過程の研究」も核融合炉材料開発の基礎研究である。DT中性子から発生するHeが材料の照射組織に与える影響を解明することは不可避の課題であるが、ここでは高純度Al中でのHeバブルの動的挙動をTEM観察から明らかにしている。実際に使用される実用鋼中での挙動に関する予測が生まれることが期待される。

「固体内原子衝突の磁気的方法による観察」においてはアモルファス強磁性材料にイオン照射することにより結晶化などの構造変化を起こさせ照射誘起磁気異方性を観察することに成功している。これは各種ソフト磁気材料の開発の基礎を与えるものとして期待される。

「金属中の照射欠陥と水素の相互作用」においてはPd中の水素の拡散エネルギーを電気抵抗の測定により求めている。変形して欠陥を導入し水素と欠陥の相互作用に関する情報を得る試みがなされている。本題の照射欠陥と水素との相互作用との関連など今後まとめの方向に行くことが期待される。

「高純度アルミニウム合金のイオン照射による損傷形成の動的過程」,「ダイヤモンド膜の合成と物性評価」は報告書が出ていない。至急提出することが望まれる。

総じて有意義な照射実験が行われている。是非目標に向かってさらに研究を進め、予期している範囲を越えて学問が進むことが期待される。

放射線照射した機能性材料の微細構造と物性の変化

Changes of fine structure and physical property on the irradiated functional materials

研究代表者　中山恒義（北大工）
研究協力者　石橋輝雄（北大工）
依田　修（原研）
T.Nakayama and T.Ishibashi(Hokkaido Univ.). O.Yoda(JAERI)

1）はじめに

酸化物高温超伝導体薄膜や細線などの臨界電流（J_c）は、金、銀、銅の重イオン照射でつくられる円柱状欠陥により磁束ピンニングされて二桁ほど増加することが報告されている。高温超伝導体は、液体窒素温度より高い臨界温度（T_c）を有する超伝導材料としてのマグネット線材、ジョセフソン素子として期待されている。高温超伝導体が宇宙空間や原子炉で長時間、大線量照射下の厳しい環境で使用されるには、電子線、γ線等の放射線照射による機能劣化の機構の解明が重要である。しかしながら、放射線照射による機能の劣化機構や重イオン照射によるJ_cの増加と微細構造の変化との関係は、未だ明らかにされていない。これまで我々は、Ｂｉ系バルク試料に電子線照射すると結晶粒界で酸素の脱離により非晶化がおこること[1]、また酸素過剰Ｂｉ系薄膜にγ線照射するとBiO_2層から過剰酸素が脱離して酸素ストイキオメトリーになりT_cが増大することを明らかにしてきた[2]。今年度は、熱処理により酸素ストイキオメトリーにしたＢｉ系薄膜試料の電気抵抗の温度依存性の解析より微細構造への照射効果を明らかにした。

2）試料作製と実験方法

Ｂｉ系薄膜試料はＭＯＣＶＤ法で大同ほくさん（ＫＫ）に依頼して作製した。薄膜試料を温度830°Ｃで空気中熱処理した。放射線照射（～3×10^{22} e／m^2）は、原研高崎2号電子線加速器を用いて行った。電気抵抗の温度依存性は、ヘリウム温度から室温まで直流四端子法で求めた。

3）実験結果とその解析

図1に電子線照射量を変化させたＢｉ系薄膜の電気抵抗の温度依存性を示す。未照射薄膜のT_cは110Kを示した。照射量1×10^{22}、1.5×10^{22} e／m^2の薄膜のT_cは、それぞれ87K、70Kを示した。照射量2×10^{22} e／m^2以上の薄膜のT_cは室温からヘリウム温度までの温度範囲に認められなかった。照射量3×10^{22} e／m^2薄膜は半導体もしくは絶縁体特有の電気抵抗の温度依存性を示した。また電気抵抗の温度依存性曲線は照射量の増加とともに高抵抗になった。

AslamazovとAndersonらは、過剰電気伝導率（$\Delta\sigma$）と伝導性次元（λ）との関係を次式で表わした[3、4]。

$$\Delta\sigma = A\varepsilon^{\lambda}$$

$$\Delta\sigma = \sigma(T) - \sigma N(T)$$

$$\varepsilon = (T - T_c)/T_c$$

（λ=-0.5：三次元、λ=-1.0：二次元、λ=-1.5：一次元）、ここで、$\sigma(T)=1/\rho(T)$，$\sigma N(T)=1/(aT+b)$。（$aT+b$）は，電気抵抗の温度依存性において$2T_c$から室温までの温度範囲で直線に近似して求めた。

図2に$\Delta\sigma$とεの関係を示す。未照射及び照射量1.5×10^{22} e／m^2までの薄膜ではλ=1.0が求められた。照射量2.0×10^{22} e／m^2の薄膜ではλ=1.5が求められた。

図3に半導体もしくは絶縁体を示す照射量3×10^{22} e／m^2の薄膜における$\rho(T)$と$T^{-1/2}$との関係を示す。$\rho(T)$は$T^{-1/2}$に対して良い直線性を示した。この結果は擬一次元的なバリアブル　レンジ　ホッピング伝導を示している。

研究施設
高崎電子線二号加速器

研究分野
個体物理　照射損傷

4) まとめ及び今後の方針

熱処理して酸素ストイキオメトリーになったＢｉ系高温超伝導体のＴ$_c$は照射量 1.5x10^{22}ｅ／ｍ^{2}までは照射量の増加とともに減少した。これはＢｉＯ$_2$面からの酸素の脱離により酸素ノンストイキオメトリーになることに因ると考えられる。未照射試料の二次元伝導性は、照射量 1.5x10^{22}ｅ／ｍ^{2}まで保っていたが、照射量2x10^{22}ｅ／ｍ^{2}以上では擬一次元伝導性に変化した。これらの結果は、低線量照射では伝導面ＣｕＯ$_2$面からの酸素の脱離はないが、高線量照射ではＣｕＯ$_2$面から酸素がランダムに脱着したことで説明できる。Ｘ線解析より放射線照射による結晶内の格子歪の増加を確認したが、この結果は電気抵抗の温度依存性の解析と矛盾しなかった。来年度はＢｉ系薄膜に重イオン照射して臨界電流の増加と微細構造の変化の関係を明らかにしたい。

1) T.Ishibashi at al.:
Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1250(1991).
2) T.Ishibashi at al.:
Physica C 228, 379 (1994).
3) L.G.Aslamazov at al.:
Phys. Lett. 26A, 238 (1968).
4) P.W.Anderson at al.:
Phys. Rev. Lett. 60, 132 (1988).

5) 成果の発表

発表論文

T.Ishibashi, Q.Yoda, and S.Goda:
Gamma-ray irradiation effects of as-grown Bi-Sr-Ca-Cu-O thin films on the superconducting property and modulation periodicity,
Physica C 228, 379-382 (1994).

学会発表

石橋輝雄、中山恒義、依田修：
Bi系薄膜の2212相から2223相への相転移機構，
第55回応用物理学会学術講演会、名古屋（1994）

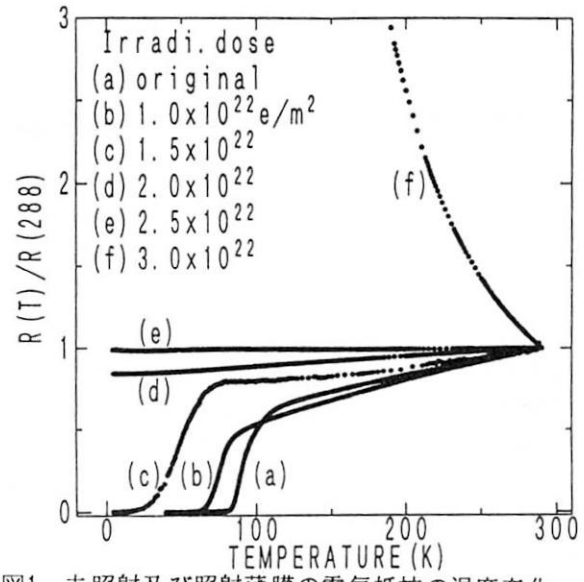


図1　未照射及び照射薄膜の電気抵抗の温度変化

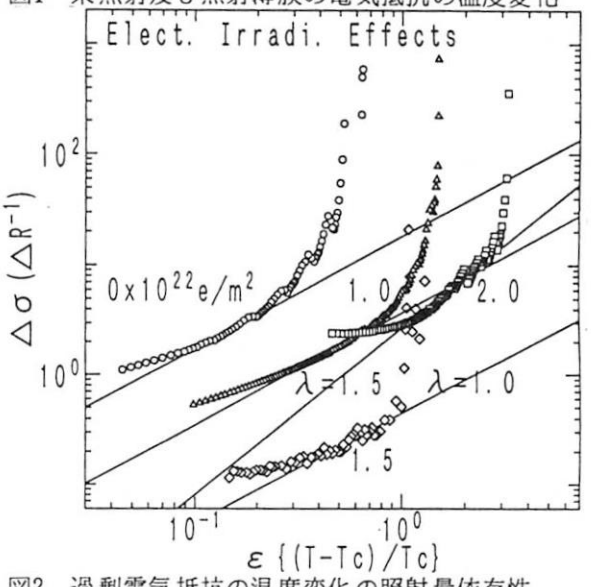


図2　過剰電気抵抗の温度変化の照射量依存性

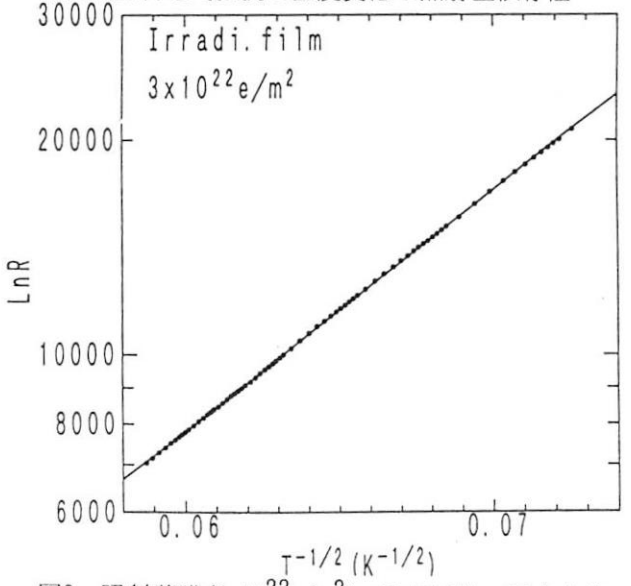


図3　照射薄膜(3x10^{22}e/m^2)の電気抵抗の温度変化

Irradiation Effects in Graphite and Ceramics
黒鉛およびセラミックスの照射効果

T.Nihira[1] , T.Iwata[2] and M.Kobiyama[1]
[1]Faculty of Engineering, Ibaraki University
[2]Tokai Establishment, JAERI

平成5年度に続いて今年度はモノクロメーター用の熱分解黒鉛に0.32 at%のボロンをドープしたものを中性子を1.2×10^{20}n/cm^2，熱中性子を3.4×10^{20}n/cm^{2}まで照射した後，900℃で30分間焼鈍を行った．その試料の外見は600℃のそれとは異なって断面には層面に平行に筋がみられた．それは，^{10}B(n，α)反応でできたHeが900 ℃の加熱処理で試料の外へ出る際，黒鉛の層面が押しひろげられてできたものと思われる．この試料の熱伝導度の温度依存性を600℃のそれと比較するとき，矛盾が観測されたため，これ以上の温度での焼鈍後の測定を断念した．

続いて熱分解黒鉛の非照射試料の熱伝導度の測定を行った。用意した試料は 1. as deposited at 2150℃，および 1. の試料についてそれぞれ 2. 3000℃,1hr; 3. 3000℃,4hr; 4. ～3300℃,～0.5hr(ZYH); 5.～3600℃,～0.5hr(ZYA)の熱処理を行ったものである．Fig.1にａ軸方向の熱伝導度の結果を示す．結晶子の大きさや配向性によって熱伝導度のピーク位置の温度が異なる．

更に，熱分解黒鉛に0.3 at%のボロンをドープした試料の，横振動法による内部摩擦の実験を行った．Fig.2に80から300Kの温度範囲における内部摩擦および共振周波数の温度依存性を示す．共振周波数は弾性率の平方根に比例するため，周波数が増加すれば弾性率が増加する．この試料では約140Kに，急激な弾性率の減少を伴った内部摩擦のピークが観測される．

今後は非照射黒鉛のｃ軸方向の熱伝導度の測定および中性子照射した黒鉛の熱伝導度の解析を行うとともに非照射および照射した熱分解黒鉛の内部摩擦の測定および結果の解析を行う．

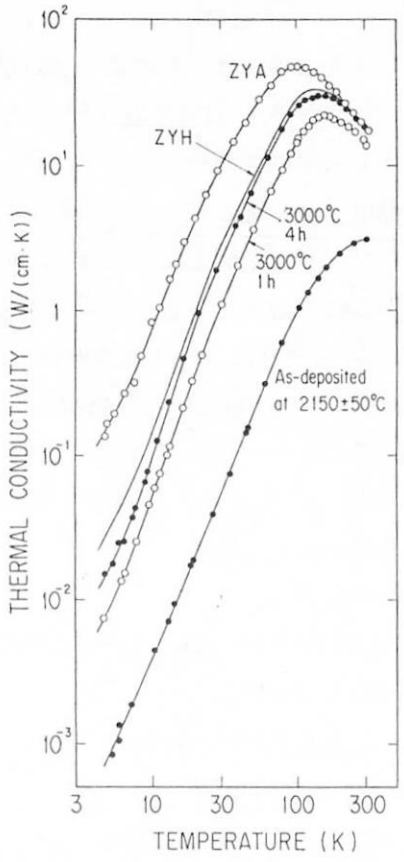


Fig.1 Thermal conductivity of graphite

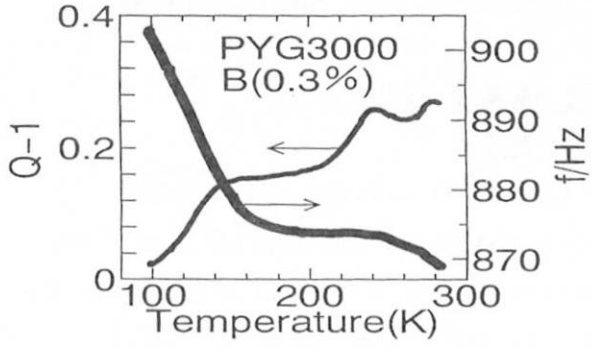


Fig.2 Internal friction and resonant frequency in boron-doped graphite

成果の公表

仁平，岩田：熱分解黒鉛の低温熱伝導に対する黒鉛化温度，ボロンドーピング及び中性子照射の効果，東北大金研ﾜｰｸｼｮｯﾌﾟ「炭素材料の照射損傷」(1995年3月)

Facilities and Instruments
JRR-2 Thermal-Conductivity Cryostat
Internal-Friction Cryostat

Field
Radiation Damage

Structural Analyses of Amorphous Materials with Ionic Conductivity or Semiconductivity

イオン伝導性・半導体特性を有する非晶質材料の構造研究

Yasuhiko Iwadate[1], Takeo Hattori[1], Shin Nishiyama[1], Kazuko Fukushima[1], Katsuhiro Tanaka[2], Youichi Mochizuki[2], Norikazu Okako[2], Kenji Noda[3], Naoki Igawa[3]

[1]Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Chiba University,

[2]Graduate School of Engineering, Chiba University,

[3]JAERI, Tokai Establishment

1. Introduction

The basic structure of borate glass has been known to be composed of the planar triangle BO_3 and their linkage form of six-membered boroxol ring by means of X-ray diffraction[1-3]. Addition of second components such as alkali metal oxides and so on provokes interesting structural variations (boroxol → tetraborate → diborate). The number of oxygen atoms around a boron atom varied from 3 to 4, meaning that the basic short range structural units change from the planar triangle type to the tetrahedron one with increasing concentration of the second component[4]. The variation of the concentration of four-oxygen-coordinated boron, N_4, has been well expressed in the concentration range (in mole fraction unit of the second component) of $x<30$ in the following form, $N_4 = x / (1-x)$.

In the present work, the short range structures of ionic conductive thallium borate glasses were studied by laser Raman spectroscopy so as to clarify the characteristics in glass structure, to control the conductivity of glasses, and to check whether the structural behaviors observed in alkali borate glasses also occur in these glasses, since the atomic size of thallium is rather large in comparison with boron and oxygen atoms.

2. Experimental

Mixed powders of the well defined chemicals H_3BO_3 and Tl_2O_3 with reagent grade purities were melted in Pt crusible at about 1000K and stirred to release the degradation gas and to obtain good homogeneity of the glasses. The melts were rapidly quenched in stainless steel vessel. In Raman scattering experiments, a laser Raman spectrophotometer (NR-1100, Japan Spectroscopic Co., Ltd.) was employed with an output of 200mW for the wavelength of 514.5 nm. The Raman spectra scanned 5 times were corrected by subtracting the Rayleigh-wing background.

3. Results and Discussion

The Raman spectra of the $(1-x)B_2O_3$-xTl_2O glasses ($x = 0.05$, 0.1, 0.2, 0.3, and 0.4) were shown in Fig. 1. According to the Raman spectroscopic studies of alkali borate glasses, the peaks around 810 and 770 cm^{-1} are

Facilities and Instruments

Laser Raman Spectrophotometer

Research Field

Materials Science, Materials Design

known to correspond to the triangular BO_3 unit and the tetrahedral BO_4 unit, respectively. The peak intensity at 770 cm^{-1} incresed with increasing Tl_2O concentration up to X = 0.3, and therefore the structural change of BO_3 to BO_4 was confirmed to occur in this system as was the cases in alkali borate glasses. From the measurements of polarization ratios (Raman intesity of H-V mode to that of V-V mode), the peak at about 810 cm^{-1} was found to be assignable to the totally stretching vibration mode of the planar BO_3 unit which formed the boroxol ring. The results of deconvoluted Raman spectra are illustrated in Figs. 2-4 and the numerical parameters is given in Table 1, where the background and the Raman component were well approximated by the linear function and the Lorentzian function of the wavenumber, respectively. The positions and intensities of Raman peaks revealed the variation of oxygen coordination around boron with the Tl_2O concentration. This type of spectroscopic data and NMR data are expected to be very useful in understanding of diffraction study which is now carried out in the separate measurement.

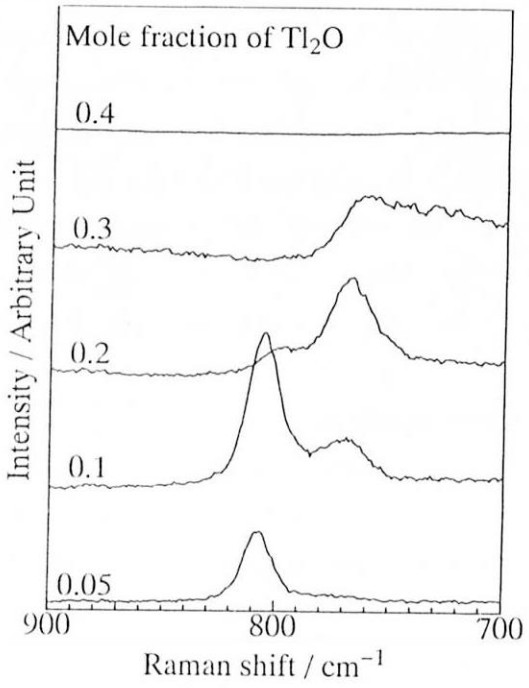


Fig. 1 Variation of Raman spectra with Tl_2O concentration

References

1) R. L. Motti and B. E. Warren, J. Appl. Cryst., **3** (1970) 251.

2) J. Krogh-Moe and H. Jürine, Phys. Chem. Glasses, **6** (1965) 30.

3) K. Kamiya, S. Sakka,, T. Mizuno, and K. Matusita, *ibid.*, **22** (1981) 1.

4) J. F. Baugher and P. J. Bray., *ibid.*, **10** (1969) 77.

4. Publications

1) Y. Iwadate et al., to be submitted for publication to J. Non-crystal. Solids.

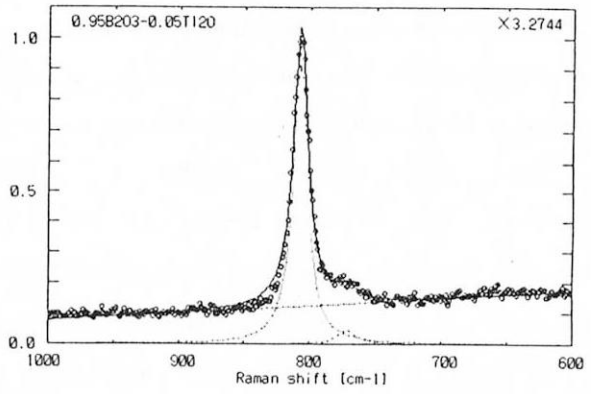


Fig. 2 Peak profile analysis of 0.95 B_2O_3 – 0.05 Tl_2O glass

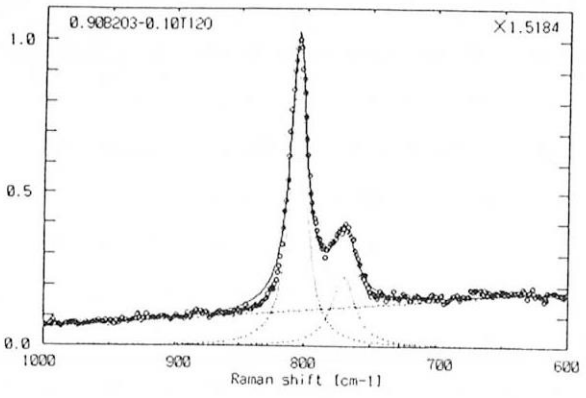


Fig. 3 Peak profile analysis of 0.90 B_2O_3 – 0.10 Tl_2O glass

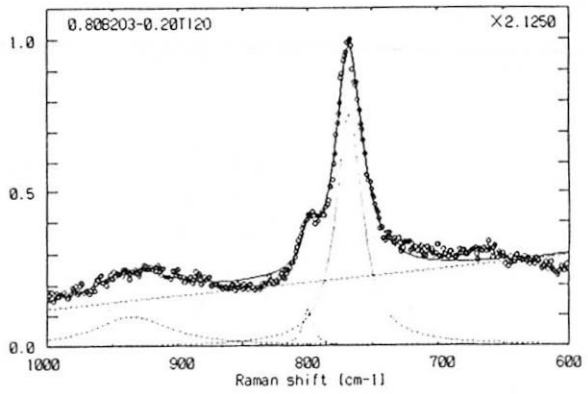


Fig. 4 Peak profile analysis
of 0.80 B_2O_3 – 0.20 Tl_2O glass

Table 1 Equations and parameters in the Raman peak profile analyses

Raman peak : Lorentzian			$R = a / [\{(\nu - \nu_0) / b\}^2 + 1]$	
Background : Linear			$Bg = a_0 + B_0 \times \nu$	
Peak center (ν_0) : Optimized				
Peak		ν_0	$a(a_0)$	$b(b_0)$
x = 0.05	*Bg*	--------	4.80×10^{-1}	-3.63×10^{-4}
	R1	771.5	6.98×10^{-2}	8.60
	R2	807.5	1.40	6.72
x = 0.10	*Bg*	--------	1.21	-1.01×10^{-3}
	R1	770.2	7.56×10^{-1}	1.08×10^{1}
	R2	805.5	2.95	7.49
x = 0.20	*Bg*	--------	1.30	-1.01×10^{-3}
	R1	767.8	1.77	1.23×10^{1}
	R2	800.0	2.87×10^{-1}	4.70
	R3	935.0	2.31×10^{-1}	3.54×10^{1}

ESR Studies of Electron-Irradiated Synthetic Diamond Crystals

ダイヤモンド結晶の照射損傷に関する研究 (II)

J. Isoya, S. Wakoh, M. Matsumoto, Y. Morita* and T. Ohshima*

University of Library and Information Science, JAERI-Takasaki*

1. Introduction

Point defects, which usually spoil the unique physical properties of diamond, might create optical and electronic properties useful in practical applications. Since the incorporation of dispersed impurities at the growth stage of high-pressure synthesis is so far limited to only a few elements (N, B, Ni, Si), radiation-damages produced by irradiation with high energetic particles and impurity-vacancy complexes produced by subsequent annealing after the irradiation are major targets to increase the variety of point defects in diamond.

Diamond, which is highly resistant against radiation, is a promising material for applications to electronic devices and optical windows which are used in a harsh environment. As inferred from the fact that various colored-crystals have been obtained by irradiating various crystals in which the impurities (the kinds and the concentration) are controlled by varying the growth condition, the radiation-damages produced depend strongly on the impurities.

The purpose of the present work is to search new color centers of useful properties and to clarify the formation mechanism of radiation-damages. We identify local structure of point-defects by using electron spin resonance (ESR) technique which is powerful in obtaining detailed structural information of microscopic level.

2. Experimental

Diamond crystals used were grown at 6 GPa and at 1700 K by temperature gradient method. The electron irradiation (2 MeV, at room temperature) was carried out by using a Cockcroft-Walton accelerator. The ESR measurements were performed on a Bruker ESP300 X-band spectrometer by using an Oxford Instrument ESR-900 to control the sample temperature.

3. Results

Recently, relatively large crystals of type-IIa which is nearly free from impurities have been grown. The type-IIa crystals were irradiated with the total fluence 3.6×10^{18} e/cm^2. Strong ESR signals of R1 center and A1 center were observed after electron irradiation (Figs. 1 and 2). In type-IIa crystals, major paramagnetic point defects produced by electron irradiation are similar to those produced by 10 MeV H^+ irradiation.

Type-IIb crystals, which are p-type semiconductors, are grown by incorporating boron. The NIRIM-3 center (tetragonal symmetry , $g_{//}$=2.0009 and $g_{\perp}$= 2.0022 , ^{13}C hyperfine tensor: $A_{//}$ =1.17 mT, and $A_{\perp}$= 0.75 mT, axially symmetric around the direction approximately along [111]) is dominantly observed in boron-doped crystals after irradiation with high energetic particles. It has been found that the concentration of the NIRIM-3 center increases with the increase of the fluence from 9×10^{17} to 7×10^{18} e/cm^2. By annealing (800°C, 1hr), the ESR signals of NIRIM-3 disappeared. These behaviors are consistent with our tentative assignment that the NIRIM-3 center is likely to be associated with the isolated positively charged vacancy.

We have been irradiating various synthetic crystals in which both the kind(s) and the amount of impurities are systematically varied.

Facilities and Instruments

Electron-Beam Accelerator (Takasaki Estab.)

Research Field

Solid State Physics, Material Science

The total fluence are being increased by accumulating by repeating the irradiations. Several new ESR centers have been found at higher fluences. For the detailed measurements, further accumulation of fluence is required to gain the signal intensities.

The radiation-damages created by electron-irradiation are compared with those produced by ion implantation. Some of the crystals irradiated by electrons are going to be used for ion implantation experiments to produce color centers which are formed by reaction between the radiation damages and implanted ions.

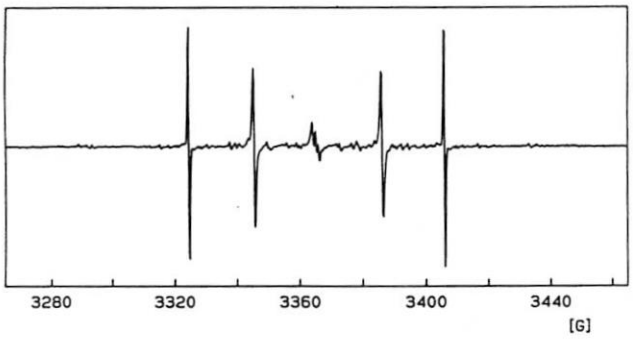


Fig.1 ESR spectrum of electron-irradiated (2 MeV, 3.6 x 10^{18} e/cm^2) type-IIa synthetic diamond crystals (20 K, B//[100]).
The A1 spectrum was dominantly observed when EPR spectrum was taken at low temperature.

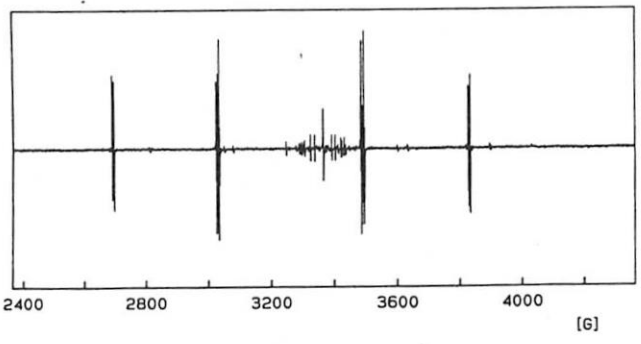


Fig.2 ESR spectrum of electron-irradiated (2 MeV, 3.6 x 10^{18} e/cm^2) type-IIa synthetic diamond crystals (295 K, B// ~[100])
The R1 spectrum was dominantly observed when EPR spectrum was recorded at room temperature. The crystal was slightly misaligned. Weak signals from unknown centers were also observed.

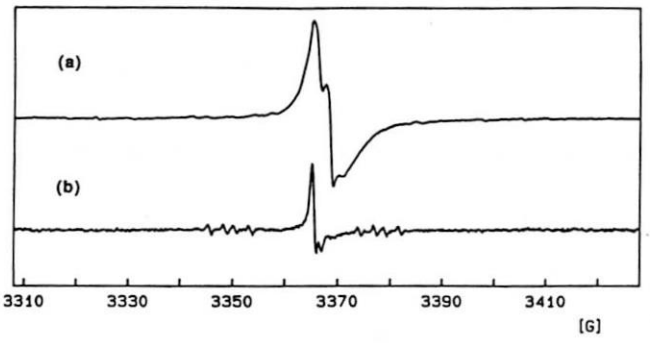


Fig.3 ESR spectrum of electron-irradiated (2 MeV, 7 x 10^{18} e/cm^2) type-IIb synthetic diamond crystals (20 K, B//[100]). (a) after irradiation. The NIRIM-3 spectrum and unknown spectrum which was not observed at low fluence were dominantly observed.
(b) after annealing (800°C, 1 hr)

Acknowledgments

The synthetic diamond crystals used in the present work were grown by Dr. H. Kanda (NIRIM).

Publication

J. Isoya, H. Kanda, and Y. Morita,
"ESR Studies of Point Defects in Synthetic Diamond Crystals",
Advances in New Diamond Science and Technology (Proceedings of the Fourth International Conference on New Diamond Science and Technology),
edited by S. Saito, N. Fujimori, O. Fukunaga, M. Kamo, K. Kobashi, and M. Yoshikawa,
(Myu, Tokyo, 1994), pp. 351-354

Irradiation Effect of 14MeV Neutrons on Window Materials

窓材料の14MeV中性子照射効果

大阪大学工学部　飯田敏行，伊達道淳，佐藤文信
原研東海原子炉工学部　大山幸夫，前川藤夫，前川洋

1．はじめに

プラズマ核融合実験において正確な核反応プラズマの診断を行うためには、プラズマ装置の窓材が高フラックスの核融合中性子や誘導γ線によってどのような影響を受けるのかを調べておくことが大切である。

窓材料の代表である石英ガラス（SiO_2）の透明波長領域はおおよそ0.16～4μmで、紫外領域では電子遷移による強い吸収があり、そのすのが可視域まで影響を及ぼしている。赤外領域では振動励起によって光吸収が起こる。また、放射線照射に基づく欠陥生成、電子励起等によって光吸収・散乱特性の変化が当然予想され、発光現象もエネルギー吸収過程に伴って起こる。特に14MeV中性子環境は、中性子によってはじき出される原子や核反応による高エネルギー荷電粒子や中性子誘導γ線による高速電子など、材料に影響を与えるエネルギー源と、発光現象を含めて照射効果に至る過程は非常に複雑である。本研究ではまず、14MeV中性子による石英窓材料の発行特性をIn-situで測定できるようにすることを目的にした。

2．照射実験

石英ガラスの14MeV中性子による発光特性、定量的には、14MeV中性子との反応１事象当たりに発光する光子の数はそれほど多くないことが予想され、本実験の測定装置には感度の高い光子同時計数法を採用した。全体の実験配置図と測定ブロック図を図１に示している。14MeV中性子照射はFNS施設で実施した。光子検出用の光電子増倍管は、放射線照射によって雑音を発生しやすく、照射室外の暗箱中に置いた。そして、石英ガラス照射試料からの発生光子は、２本の耐放射線光ファイバーにより照射室外の光電子増倍管まで伝送された。２本の光電子増倍管は、暗電流熱雑音を下げるために、冷却水とペルチェ素子によって-25℃に冷却した。また、２本の光電子増倍管からのそれぞれの出力（∝入射粒子数）は加算された後、波高分析された。この波高の大きさが、２本の光ファイバで伝送された光子数、つまり試料の発光光子数に比例する。光電子増倍管への入射光子数の較正は、LED光源を利用して行われた。LED光源からの微弱光を光電子増倍管に入射させれば、光電子面からちょうど１個の電子が放出された時の応答（波高分布）を得ることができる。図１の測定回路で測定された波高分布は、この応答波高分布を基準にして発光光子数を推定する。試料からの中性子反応１事象当たりの発生光子数が十分多いと、大きな波高値が得られ、その平均波高値と微弱光の応答平均値との比、そして、光電子増倍管の量子効率（～10%）から入射光子数（伝送効率で割れば発光光子数）を求めることができる。しかし、発光光子数が少ない時には、中性子反応そのものに対する検出効率が低下することになり、発光光子数の推定にはその補正が必要になる。

照射石英試料には、高純度のものと数%Geをドープしたものの２種類を用意した。形状は直径1.2mm長さ30mmで、回転ターゲット面中心より15mmの所にセットした。試料はアルミ箔で包み遮光し、さらにワイヤヒーターを巻き、加熱できるようにした。伝送用光ファイバの発光及び損失増加の影響については、試料を除くバックグラウンド測定を同じ条件で行い、全体の測定から差し引いた。

3．実験結果と考察

図２に、14MeV中性子フラックスを変化させた時の、高純度石英試料からの光子数率の変化を示す。統計的なばらつきがあるものの、発生光子数率がほぼ14MeV中性子フラックスに追従しているのがわかる。図３は、高純度石英試料からの光子数率と、14MeV中性子フラックスの関係をまとめたものである。正確な比例則ではなく指数関数的な関係を示しているようである。

FNS，14MeV中性子源　　核融合中性子工学

また、応答波高分布の解析から、光電子増倍管に約10個以上の光子が同時に入射する、つまり、光電面から２個以上の電子が同時に放出するケースがほとんどないことがわかった。従って、発生光子数の測定には、測定系の中性子反応に対する検出効率の考慮が必要である。

試料温度を室温から110℃まで上げた時の、高純度石英試料からの光子数率と14MeV中性子束の関係は、わずかではあるが、試料温度が高い方が光子数率が低くなっている。波高分布の形は、室温と110℃でほとんど差はなかった。Ge添加石英試料についても高純度石英試料の場合とほぼ同様で約10個以上の発生光子が同時に光電子増倍管に到達するケースはほとんどなかった。しかし、光子数率の特性は明らかに異なっていた。Ge添加石英試料からの光子数率は、高純度石英試料のそれより６～７倍大きく、不純物として添加したGeが、石英中の発光中心の準位形成に関係していることが考えられる。また、試料温度を室温から110℃に上げることによって、発生光子数率が約40%程、増加した。これは先の高純度石英の場合と逆の傾向であり、主要発光に関する機構が異なっていることを示唆している。

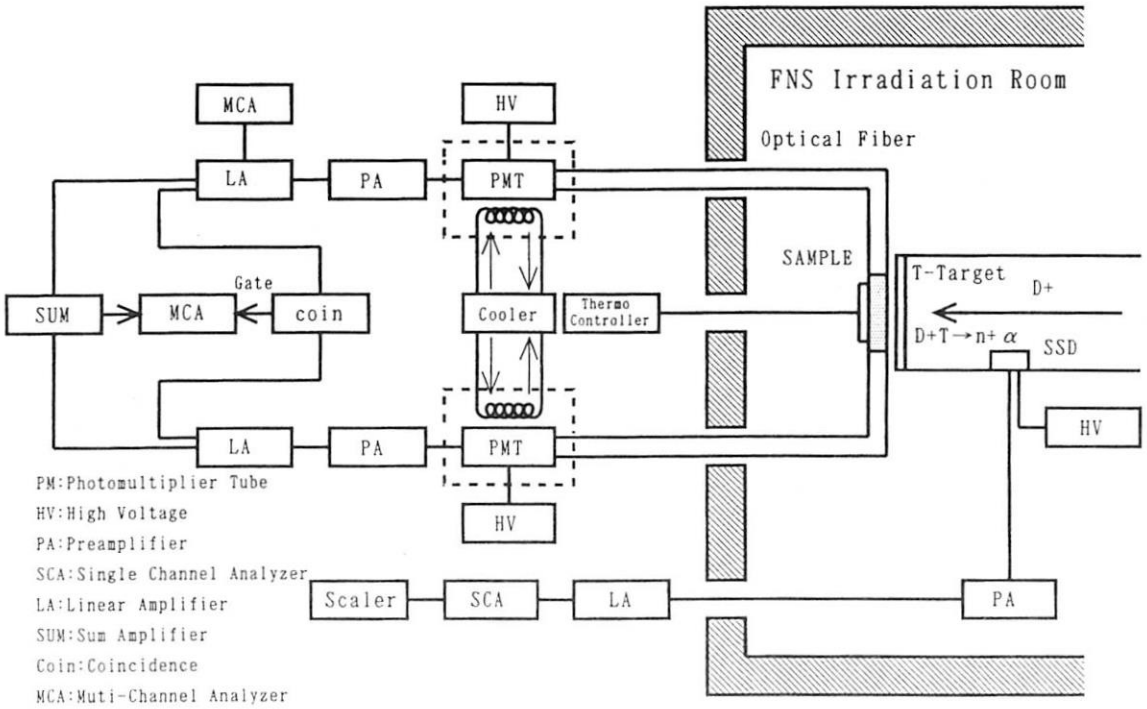


図１ 窓材料のDT中性子誘起発光特性実験概略図

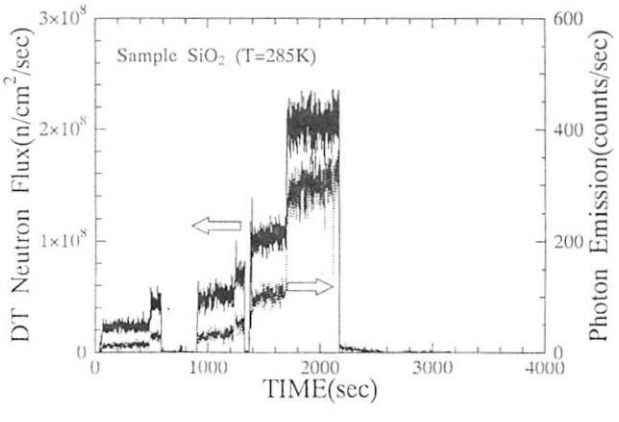


図２ DT中性子束を変化させた時の発生光子数率

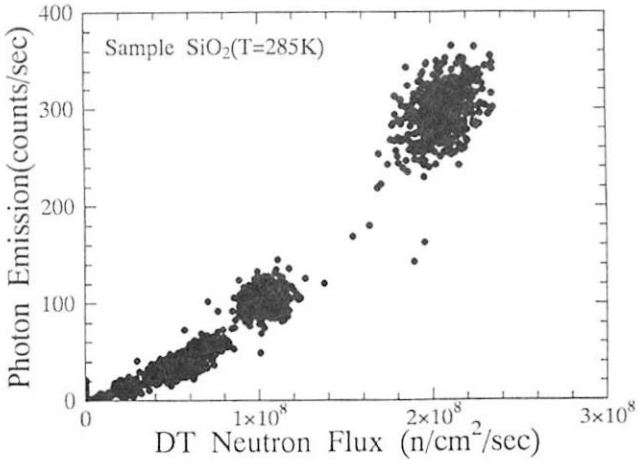


図３ DT中性子束と発生光子数率の関係

石英試料の発光率（試料単位質量、単位DT中性子フルエンス当たりに発生する可視域光子数）は

$$\text{絶対発光率} = \frac{\text{測定光子全数}}{DT\text{中性子フルエンス} \times \text{試料重量} \times \text{光子検出効率}}$$

光子検出効率＝光子伝送効率×光電子増倍管の量子効率

で計算できる。光伝送効率は試料の発光がほぼ中心で起こるとし、光ファイバの反射臨界角内に入射した光子のみ伝送できるとした。また、標準α線とプラスチックシンチレータ試料を利用して、光ファイバや光電子増倍管の接続部等での損失を求め、これらの概算値を代入すると、光子検出効率は～0.1％であった。この結果、高純度石英窓材の14MeV中性子照射下の絶対発光効率はおおよそ

$$\sim 5 \times 10^{-2} \text{photon}(\text{cm}^2/\text{g})$$

と推定された。（ただし、γ線の寄与を含んでいる。）

4．まとめ

14MeV中性子発生装置、FNSを利用して、高純度石英及びGeドープ石英窓材料のDT中性子照射下での発光特性について調べた。耐放射線性ファイバを利用する光子同時計測法により、試料からの発光光子数を波高分布の形状で測定した。光電子増倍管の光子入射応答の較正により、高純度、Geドープ石英窓材料からの発光光子は、１反応当たり数10以下と推定される。ただし、γ線の寄与が正確に評価されておらず、γ線の影響を同時に調べることが今後の課題である。また、当然のことながら、不純物としてGeをドープした石英窓材料の方が高純度石英のものより６～７倍発光率が大きかった。そして、110℃の高温下でさらに発光率が増加した。この結果は高純度石英の結果とは逆であった。機構に関する詳細な解析がまだであるが、両者の主要発光のメカニズムが異なっていることを示唆している。

5．成果公表

1)佐藤文信,飯田敏行,伊達道淳,大山幸夫,前川藤夫,前川洋
”窓材料のD-T中性子照射実験”,日本原子力学会,1995年秋の大会発表予定（1995）

Fundamental Process of Damage Evolution in Metals by Dual Beam Irradiation

K. Ono[1], S. Furuno[2], K. Hojou[2], S. Kanamitsu[1]

1) Department of Physics, Shimane University
2) Tokai, Japan Atomic Energy Research Institute

1. Introduction

The purpose of the present work is to make clear the fundamental process of damage evolution in metals by using a dual beam irradiation facility conected to TEM, as a basic research for the develepement of fusion reactor materials.

In this research year, 1)Brownian motion of helium bubbles in aluminum was further analyzed in particular, Brownian motion of helium bubbles in grain boundary interface was, for the first time, observed and analyzed. 2)Dual beam irradiation effects of helium and hydrogen ions in Al was observed.

2. Experimental procedure

Thin foil specimen of 99.9999% pure Al was irradiated with 17keV He^+ ions in EM-4000FX at 523K. After the irradiation, the specimen was annealed stepwise from 673K to 933K, and the motional profiles of helium bubbles was continuously monitored through TV system. A image processor was used to analyze the bubble motion.

For dual beam experiment, the same specimen was irradiated with 15kev H_2^+ and 12 keV He^+ ions.

2. Results

1) Brownian motion in Al lattice

Motional profile of small helium bubbles was observed changing the annealing temperature. More detail of small helium bubbles motion was analyzed by using a image processor. It was found that the diffusion coefficient of small helium bubbles was explained as follows,

$$D_b=5.6\times10^{-14}\exp(-1.2\text{eV}/kT)\ m^2/s,$$

for the bubble in the diameter 3nm. The activation energy is slightly smaller than that of the self-diffusion in Al. The diffusivity is several orders magnitude smaller than that expeted from a surface diffusion model. The further study for the motional mechanism is necessary.

2) Brownian motion along grain boundaries

It was found that the bubble motion along the grain boundary was also Brownian type motion in the boundary interface. Figure 1 shows an evidence of such Brownian motion, where the solid line is a theoretical one based on the random walk theory. The diffusivity of helium bubbles along the boundaries was preliminary estimated and compared with that in the matrix.(Fig.2) It is seen that bubbles along the boundary move much firster than that in the matrix.

3) Bubble motion along the boundary dislocation.

It was found that small bubbles also move along the dislocation in the small angle boundary.

Figure 3 shows a sequence of TV frames , where bubbles move along the boundary dislocations at 803 K.

Publication

K.ONO, S.Furuno, K.Hojou and K.Mizuno, In-situ observation of Brownian motion of Helium Bubbles in Auminum by TEM with VTR Image Processor,Electrom Microsco.p365, 1994.

S.Furuno, K.Hojou, T.Nishida, K.Izui, K.Ono and T.Kino, p.1153. ibid.

Facilties and Instruments: EM with dual ion beam irradiation system

Research field: Radiation effects in metals

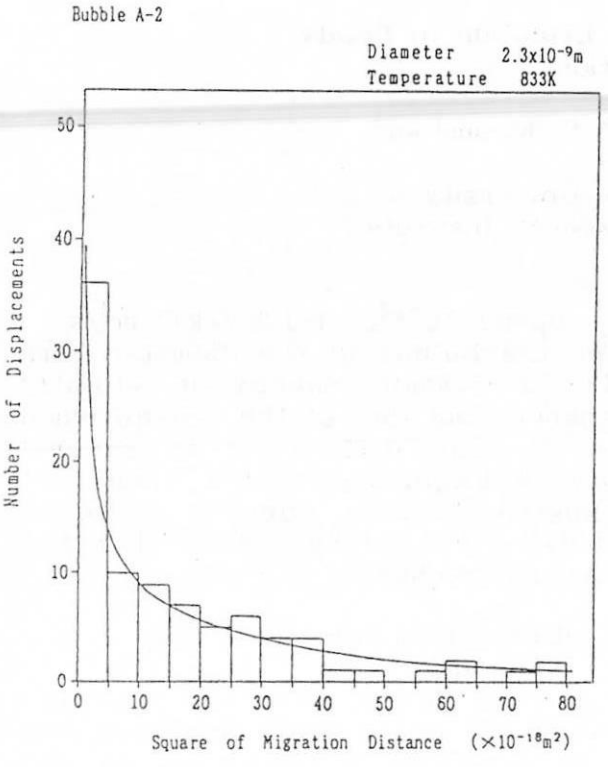


Fig.1 The number of displacement versus the square of the migration distance.

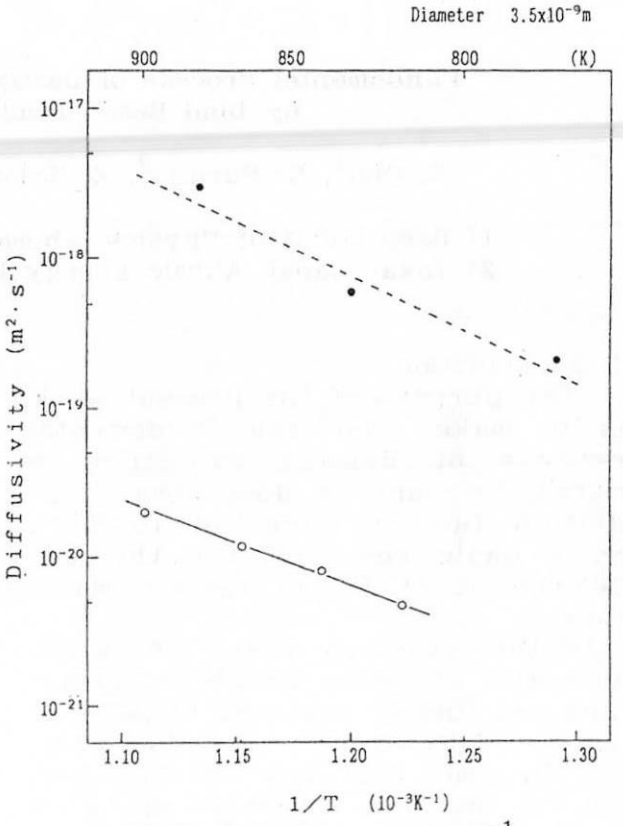


Fig.2 Diffusivity versus T^{-1}.

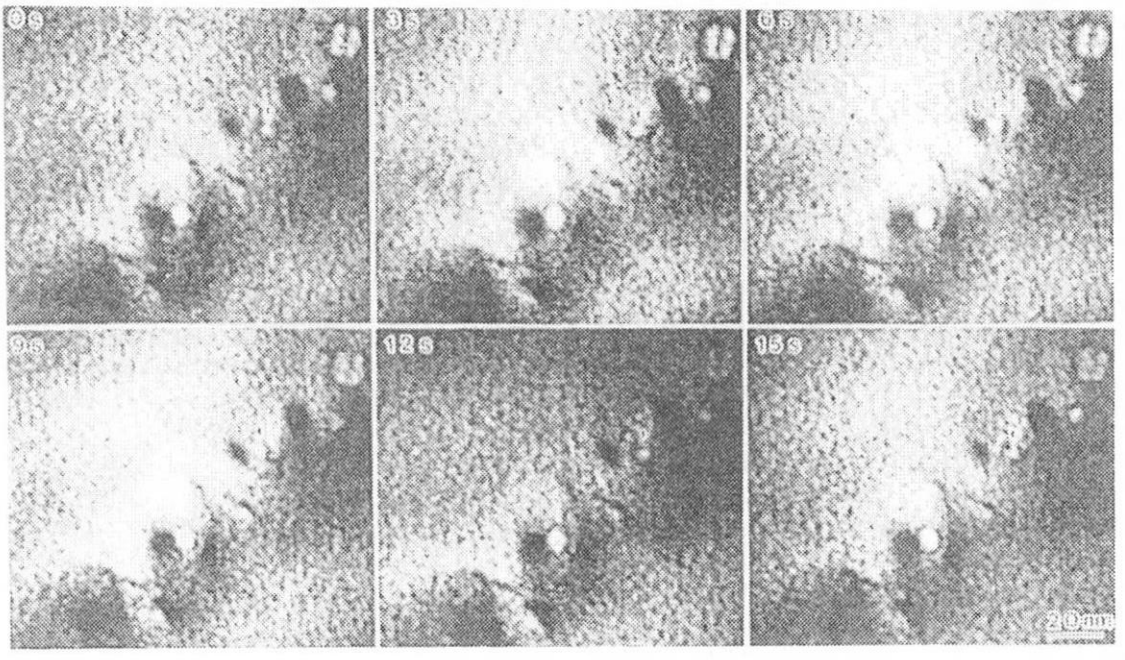


Fig.3 Bubble motion along the dislocation in small angle boundary

固体内原子衝突の磁気的方法による研究

Effect of Atomic Collisions in Solid Materials by Magnetic Measurements

担当研究者　小野文久（岡山大学教養部）
研究協力者　前田裕司（日本原子力研究所）
〃　村上英興（東京学芸大学）
〃　溝口幸美（和歌山高専）
〃　林田英人（海上保安大学校）
〃　松本徳真（日本原子力研究所）

Ⅰ．目的

鉄を中心とした強磁性金属・合金は，各種磁性材料へ応用される主要なものとなっているが，その物理的性質についての研究も，応用研究と並行して進められてきた．その中で原子配列と磁性との関係を調べる研究は，人工格子やアモルファス合金の研究などを含めて，最近特に注目を集めてきた．

本研究はこれらの物質の中で，特に優れたソフト磁性を示すアモルファス強磁性材料について，固体内原子衝突の過程および結果を，磁化測定，透磁率測定などの磁気的方法により調べることである．

これまでの研究で，電子線およびイオンビームの照射により，照射の初期の段階においてアモルファス磁性材料について初透磁率の増加が見られており，本研究は磁気ヘッドなどの各種ソフト磁性材料の開発の基礎となり，さらに印加磁場範囲などの条件を設定すれば種々の応用面においても期待できるものである．

Ⅱ．実験

本研究ではアモルファス・ソフト磁性材料開発の初期の段階で得られた$Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$と，さらに最近特性の改良された$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$の 2種類の典型的なアモルファス強磁性合金について，各種イオンビームの照射効果をしらべる．

試料はいずれもアズ・クエンチの厚さ 18μmの薄いリボン状のものから，外側 7×7 mm，内側 4×4 mmの枠型に切りとったものである．

イオン照射は高エネルギー領域ではタンデム加速器を用いてPイオンおよびBイオン照射を行い，また低エネルギー領域ではバンデグラーフ加速器を用いて，HeイオンおよびCイオン照射をおこなった．

磁気測定として厚さ18μm と薄い試料 1枚について十分な感度で磁気ヒステリシスループを測定可能とするために，高感度なループ測定装置を用いた．印加交流磁場の周波数は10 Hz とした．

Ⅲ．結果

まず，低および高エネルギーイオン照射によりアモルファス試料に結晶化などの構造変化が起きるかどう

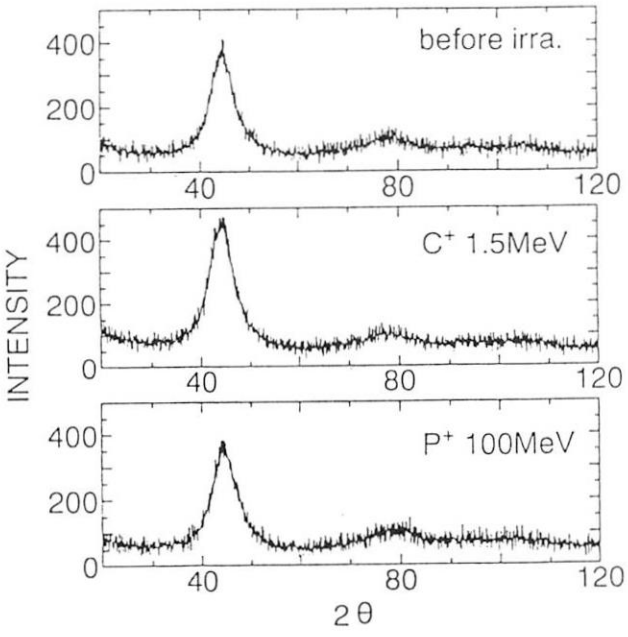


図１．低(1.5 MeV C)および高(100 MeV P)エネルギーイオン照射前後でのX線回折パターン．

研究施設と装置名
タンデム加速器，バン・デ・グラーフ加速器

研究分野
照射損傷，磁性材料

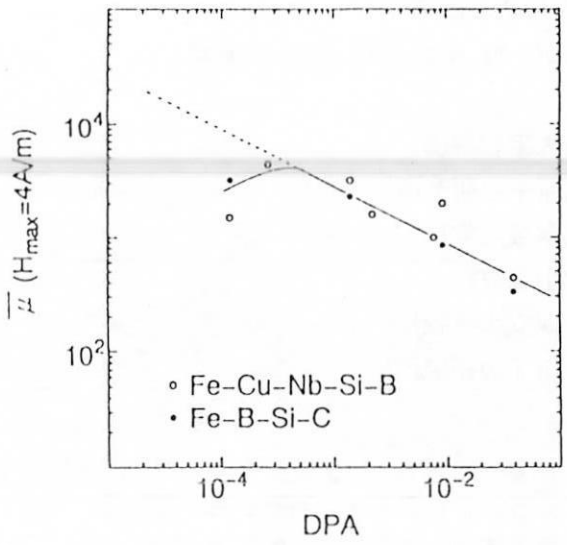


図２．アモルファス軟磁性合金の初透磁率の高エネルギーイオン照射による変化．

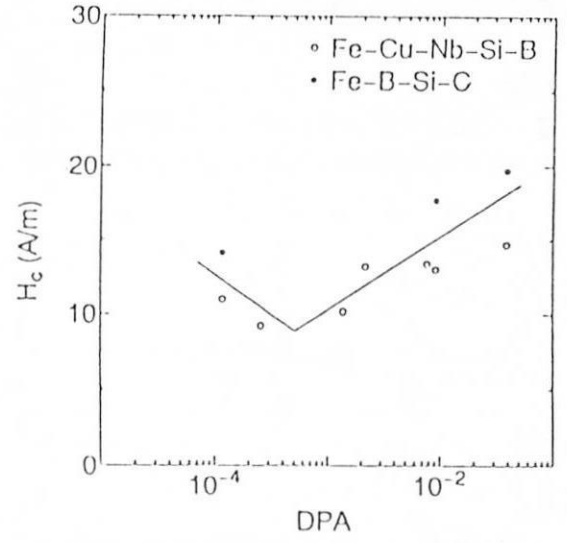


図３．保磁力の高エネルギーイオン照射による変化．

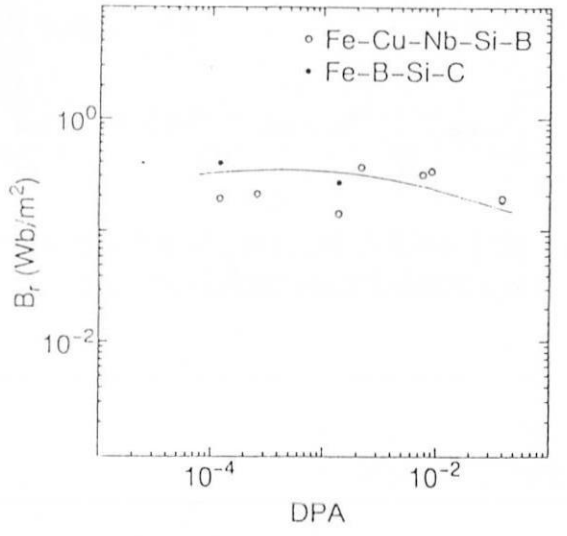


図４．残留磁束密度の高エネルギーイオン照射による変化．

かを調べるために，X線回折の測定を行った．結果は図１に示すように照射後パターンの変化は全く見られなかった．したがって，照射後も試料はアモルファスのままであることが確かめられた．

高エネルギーPおよびBイオン照射による初透磁率の変化を対数プロットで図２に示す．横軸は DPA値に換算してある． DPA値が 10^{-3} で初透磁率は極大となり，それ以上でグラフは直線的に下がってゆく．このときの勾配は-1/2である．

保磁力については図３に示すように DPA値の増加とともに最初は減少し，透磁率が最大となるところで，逆に最小となり，さらに DPA値の増加により増大した．また，残留磁束密度については図４に示したように， DPA値が10^{-3}あたりで緩やかな極大値をとるようである．これらの結果をまとめると， DPA値が10-3あたりの，イオン照射の初期段階でアモルファス試料のソフト磁性材料としての特性が著しく改善された．

Ⅳ．考察

アモルファス強磁性材料のように原子配置が無秩序の固体内部においても，磁気異方性が生じることが知られているが，その磁気異方性の大部分がアモルファス試料表面に存在していることが塚原らによって示されている．特に，自由冷却面側の表面から１μm以内の部分に集中している．したがってこの部分を表面に垂直にイオン照射することにより，もとの異方性と垂直な方向に新しく照射誘起磁気異方性を発生させることにより，もとの異方性を打ち消し，軟磁気特性が改善される．さらに照射量を増加すると，この誘導磁気異方性は増大し，磁気特性は劣化してゆく．

Ⅴ．結論

アモルファス軟磁性材料についてイオン照射の初期段階においてソフト磁性材料としての磁気特性が著しく改善された．その機構として照射誘起磁気異方性の効果が考えられることを示した．イオン照射による磁気特性の改善は，さらに優れた新しい磁性材料の開発の一つの有力な方法となり得ることが示された．

成果の公表

1) F. Ono, H. Maeta and L. Bang, "Anomalous X-ray scattering in a Fe-Ni Invar alloy" J. Magn. Magn. Mater., 140-144, pp. 247-248 (1995).

2) F. Ono, N. Matsumoto, H. Maeta, J. P. Jakubovics, K. Haruna and T. Kato, "Induced magnetic anisotropy in amorphous ferromagnetic alloys by ion beam irradiation" Nucl. Instr. Methods in Phys. Res. B, in press.

Interaction between Hydrogen and Lattice Defects in metals

金属中の照射欠陥と水素の相互作用の研究

Kohji YAMAKAWA and Hiroshi MAETA*
Applied Physics and Chemistry, Faculty of Engineering,
Hiroshima University, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 724, Japan
*Department of Physics, Japan Atomic Energy Research Institute,
Tokai, Ibaraki 319-11, Japan

1. Introduction

In the previous papers, the diffusivities of hydrogen isotopes in Pd and Pd dilute alloys were obtained from the rate of an electrical resistivity increase for the hydrogen(deuterium) ordering around 50K. The interstitially dissolved hydrogen interact with the lattice defects containing the impurity atoms because the volume dilatation and change of electronic configuration are caused by the introduced hydrogen. The migration energies of hydrogen isotopes in the Pd alloys increase from those in pure Pd with the increasing concentration of alloying atoms at a low temperature range. The energy of hydrogen in cold worked Pd would be also affected by the trapping of hydrogen around the dislocations.

In the present work, the diffusivity and migration energy of hydrogen in the cold worked Pd have been determined by the measurement of an electrical resistivity increase due to the ordering of hydrogen around 50K.

2. Experimental Procedures

The pure Pd specimens of thin wires, 0.15mm in diameter, were cold-drawn, at room temperature, from the wire of 1mm in diameter which was supplied by Tanaka Kikinzoku Kogyo Corporation. Before the charging of hydrogen the specimen wires were spot-welded with thin potential leads formed by the same material. For comparison, the annealed specimens, which were made of the same material and annealed above 1073K in vacuum, were treated with the same procedure. The chargings of hydrogen to the specimens were done by electrolysis. After the hydrogen charging, the cold-drawn and annealed specimens, at the same time, on a specimen holder were annealed isochronally and then isothermally. On the isochronal, the specimens were annealed for 10 min at each temperature and then quenched into liquid helium. On the isothermal, the specimens were quenched from 100K into liquid helium before the annealings.

3. Experimental Results and Discussion

The isochronal curve of the electrical resistivity for the cold worked Pd-H showed similar behaviour to those in annealed specimens. By this similar behaviour of the resistivity increase, the parameters of migration of hydrogen in the cold-worked Pd can be obtained with the same procedure for Pd and Pd alloys. Total resistivity increase, ΔR_c, of the cold worked Pd-H is defined by the increase from the resistivity after annealing at 100K. The amount of hydrogen was determined by the resistance ratio at 273K for the Pd-H and Pd. But the amount for cold worked Pd would be rough value because the resistance ratio was determined for the annealed specimens.

In the isothermal resistivity curves, the resistivity increases, ΔR, are normalized by the amount of total resistivity increase, ΔR_c, on the isochronal cooling run for the same specimen used for the isochronals. The annealing time to obtain the same amount of the normalized resistivity increase is easily estimated from the isothermal curves for cold worked and for annealed.

The annealing time is defined as the relaxation time, τ, of the proc-

Research Field
Lattice defects, Fission and fusion reactor materials

ess. The relaxation time for hydrogen in the cold-worked Pd is plotted in Fig.1 against the reciprocal of annealing temperature together with that of annealed Pd, which was isothermal-annealed on the same specimen holder at the same time. The straight lines were obtained for all the specimens. The relaxation times of the cold worked specimens differ from the specimen to specimen, but the slope of each line is nearly equal. The repeated isothermal experiments with the same specimens showed that the relaxation time is almost the same one. Though the cause of the variation of the relaxation time for the different specimen is not clear yet, it may be caused by the difference of the internal distributions and sorts of the lattice defects.

The migration energy of hydrogen was determined from the slope of each line. The energy for hydrogen E_{HC} in the cold-worked Pd is nearly equal to the value E_{HA} in the annealed Pd. The values $E_{HC}=101\pm2$meV (9.75kJ/mol) and $E_{HA}=102\pm2$meV(9.84kJ/mol)are obtained. The present E_{HA} is a little bit smaller than the previous values. That is caused by the improvement of the experimental techniques(temperature control and shape change of the specimen to obtain uniform temperature distribution etc.) and the data accumulation. The energy of hydrogen between 279K and 335K was obtained by Sakamoto and Tabaru as 228.9meV(22.09± 1.04kJ/mol) and 222.6meV (21.48± 1.41 kJ/mol) for cold worked and annealed Pd, respectively. At high temperatures the value of cold worked specimens is slightly greater than the value of the annealed specimens though they are within the ranges of experimental error.

5. Publications

1) K.Yamakawa and H. Maeta, "Migration of Hydrogen Isotopes in Pd-Ni Dilute Alloys around 50K", Scripta Met. Mater. **31**, 803(1994).

2) K. Yamakawa and H. Maeta, "Hydrogen Migration in Cold Worked Pd around 50K", Scripta Met. Mater. **32**, 967(1995).

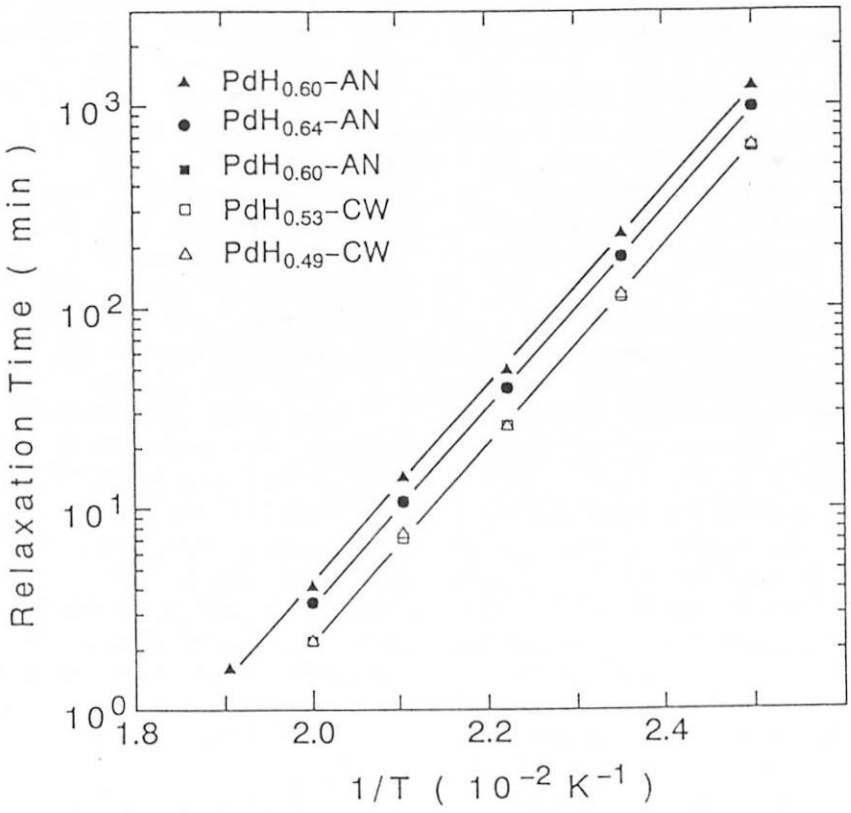


Fig.1 Logarithm of the relaxation time against reciprocal annealing temperature. Open and full symbols show the data for cold worked Pd(PdH-CW) and annealed Pd(PdH-AN), respectively. The data points of the $PdH_{0.64}$-AN agree with those, which are shown by the symbol of full square, of the $PdH_{0.60}$-AN.

炉工学・炉材料

総括責任者　成田正邦（北海道大学・工学部原子力研究科　教授）

原子炉工学の分野では、コンピュータの発達とともに、原子炉の実験的研究は少なくなり、研究の傾向はコンピュータによるシステムシュミレーションに移っている。本協力研究でも、６件のうち５件の研究はコンピュータシュミレーションである。原子炉材料に関係する１件のみがコンピュータを使わない実験的研究である。

その課題番号４２４３「添加物入りウラン酸化物に局所構造解析」は、タイトルから見ると原研共同研究として、最もふさわしい研究のようにみえる。しかし報告書にみられるように、まだウラン酸化物の実験にいたらずＺｒＧｄ酸化物のＥＸＡＦＳの研究にとどまっている。現在、高エネルギー研究所との共同研究の成果が主であり、ウランの使用をできうる限り早期に実現をはかるべきであろう。

課題番号４２４１「ダイバータの融解・蒸発に関するシュミレーション」は、魅力的テーマであるが、まだ報告書が到着していない。

課題番号４２４２「ＴＲＵ消滅基礎研究のための可変スペクトル場の開発（Ⅱ）」は、スペクトル計算の他に、ＪＲＲ－３Ｍで放射化実験も行われおり、原研との協力研究らしい実用的な研究である。

課題番号４２４４「直接熱電変換方式宇宙用原子炉の炉心最適設計」は、熱電子発電を応用する未来の宇宙用原子炉の最適設計を、原研開発コードを利用して行うものである。熱流動などは京大の計算で行っている。

課題番号４２４５「高エネルギー粒子輸送コードの高度化の研究」は、実験は高エネルギー物理学研究所で、人は大学、モンテカルロ計算は原研というかたちの協力研究である。

課題番号４２４６「知識情報を用いた原子炉の制御システムに関する研究」もデータベースを利用するための原研協力研究であり、これもひとつの共同研究のかたちであろう。

以上のように、この分野は、主に大型あるいは特殊なコンピュータ、大学は手に入れにくいデータベース、あるいは原研開発コードを利用するかたちになってきている。最後の三つはともにこのかたちである。このかたちの協力研究は、原研共同利用の本来的のかたちでないように思われるが、研究成果もあがっており、人的交流、大学における計算費用の拡大、データ不足、計算コードの不足を補うものとして、原研協力研究のかたちとして公認（コンピュータとコード使用の区分として）の研究してもよいように思われる。そうしないと、原研と最も関係の深い原子炉工学研究者の原研ばなれをおこす可能性があるように感じられる。

ＴＲＵ消滅処理基礎研究のための可変スペクトル場の開発（Ⅱ）

研究担当者　仁科浩二郎[*1]
研究協力者　山根義宏[*1]・三澤　毅[*1]・曽野浩樹[*1]・吉井　貴[*1]
白井英次[*2]・古平恒夫[*2]・市川博喜[*2]・中野佳洋[*2]・横尾健司[*2]

[*1]名古屋大学工学部　　[*2]日本原子力研究所研究炉部

１．緒言

本研究の目的は、JRR-3Mを用いたTRU消滅処理の基礎研究として、TRU断面積の積分的評価を行うために、様々な中性子エネルギースペクトル（以下、スペクトル）の下でTRU照射を行うための実験環境を整備し、またその実験の解析手法を確立することである。

平成5年度は、スペクトルを変化させるスペクトルシフターとして様々な材質の試料ホルダ（以下、ホルダ）を想定した計算を行いスペクトル可変性について検討した。

本年度は、スペクトルシフターとしてアルミニウム製およびポリエチレン製のホルダを用いて放射化実験を行なって、スペクトル可変性を実験で検討した。またその放射化実験解析の精度向上を図るために試料照射位置の詳細なスペクトルの計算法を考案した。

２．詳細スペクトル計算

通常行われる均質化断面積を用いた中性子エネルギー少数群の炉心計算では、照射試料を設置する照射筒内部が均質化されていること、中性子エネルギーが2～10群程度の少数群であることから、「試料照射位置における詳細群（107群）スペクトル」を正確に求めることができない。

そこで、全炉心計算と照射筒周辺の局所領域計算とを組み合わせた、2段階計算法を考案した。まず第1段階として、炉心構成要素ごとに均質化した均質化断面積を用いて、燃料の燃焼履歴および制御棒パターンを考慮した3次元107群全炉心拡散計算を行う。しかし、この3次元107群計算は現在の計算機能力では計算できないので、炉心半径方向と炉心軸方向を別々に考慮することにより擬似的に3次元とする操作を行う。

次に第2段階として、照射筒周辺の局所領域の107群輸送計算を行なって照射筒内部の構造を厳密に考慮した中性子束を求める。そして、全炉心計算と局所計算で得られた107群中性子束を結合することで近似的に「試料照射位置における詳細スペクトル」を求める。

計算は原研で開発されたSRACコードシステムを用いて行い、実効断面積の作成にはJENDL-3.2に基づく中性子エネルギー107群の核データライブラリを使用した。

３．放射化実験

使用したJRR-3Mの照射筒は、炉心燃料領域のVT-1およびRG-1、ベリリウム反射体領域のBR-1の3つである。各照射筒毎にスペクトルシフト効果を調べるため、アルミニウム製およびポリエチレン製の2種類のホルダを用意した。1本の照射筒にはAu, W, Al, Ti, Fe, Ni, Inの7種の箔を合計15枚設置し、出力200kWで1時間照射した。

この放射化実験で得られた反応率測定値はスペクトルシフト効果の定量的評価および詳細スペクトル計算法の検証用として用いる。

研究施設と装置：JRR-3M　垂直照射設備 VT-1, RG-1, BR-1　　研究分野：原子炉物理

4．結果

詳細スペクトル計算で得られたVT-1照射筒におけるアルミニウム製ホルダとポリエチレン製ホルダのスペクトル計算値の比較を図1に示す。この図には照射筒内部の構造を考慮していない従来の計算法によるスペクトルも、炉心計算（アルミ均質）として示してある。図1から、均質化セルのスペクトルは試料照射位置のスペクトルを正確に表していないこと、およびアルミニウム製ホルダとポリエチレン製ホルダとでスペクトルシフト効果が得られることが確認できる。

スペクトル計算値は、カドミ比およびスペクトルシフト比（＝ポリエチレン製ホルダでの反応率／アルミニウム製ホルダでの反応率）に着目して実験値と比較した。VT-1における結果を表1に示す。表1のC/E値から、スペクトル計算値は数%の精度で実験値と一致すること、およびホルダの材質をアルミニウムからポリエチレンに変えることによりスペクトルシフト比で、熱中性子に対して約2倍、高速中性子に対して約0.8倍のスペクトルシフト効果が得られることが分かった。

5．結論および今後の研究計画

反応率実験値との比較により詳細スペクトル計算法の妥当性が示された。試料ホルダのような局所的な材質変更によるスペクトル可変性が実験および計算から確認された。

来年度はTRU照射の前段階としてウラン箔を用いた実験を行い、消滅処理解析で必要となる燃焼計算手法の検討を行う予定である。

6．成果の公表

学会発表

1) 曽野浩樹，他：原子力学会「1994秋の大会」予稿集，G43（1994年9月）

2) 曽野浩樹，他：原子力学会「1995春の大会」予稿集，C17（1995年3月）

論文発表

1) 曽野浩樹，他：「JRR-3M燃料領域照射筒内部の詳細中性子スペクトル計算」JAERI-Tech 投稿準備中

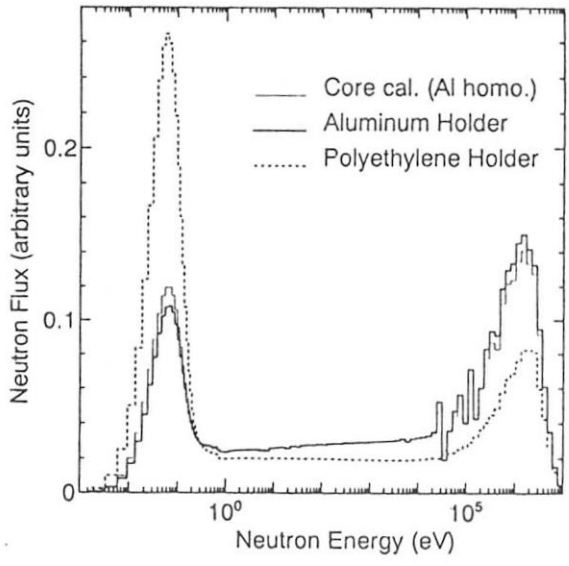


図1　VT-1におけるスペクトル計算値の比較

表1　VT-1照射筒におけるスペクトル評価値の実験値と計算値との比較

Reaction Neutron Energy	Nuclide	Cadmium Ratio	C/E	Spectrum Shift Ratio	C/E
Thermal	Au	1.931 ± 0.165	0.95	1.890 ± 0.164	0.94
	W	1.998 ± 0.255	0.97	1.892 ± 0.311	0.97
Fast (threshold)	Fe	−	−	0.765 ± 0.108	1.04
	Ni	−	−	0.763 ± 0.121	1.01
	Ti	−	−	0.922 ± 0.203	1.01

EXAFS study of $Zr_{0.80}Gd_{0.20}O_{1.90}$
EXAFSによる$Zr_{0.80}Gd_{0.20}O_{1.90}$の研究

Tsuneo Matsui[1], Yuji Arita[1], Hirito Yokoi[1], Hideo Ohno[2], Daisuke Harami[2] and Katsumi Kobayashi[3]
1)Department of Quantum Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-01, Japan
2)Office of Synchrotron Radiation Facility Project, Japan Atomic Energy Research Institute
3)Photon Factory, National Laboratory for High Energy Physics, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan

1. Introduction

An anomalous increase in the heat capacity curve of each $(U_{1-y}M_y)O_2$ sample (M : lanthanides) was observed at temperatures from about 550 to 1300K depending on dopant and its concentration[1]. This anomalous increase in the heat capacity was interpreted as due to the formation of Frenkel pair-like defects of oxygen resulting from the various local structures composed of dopant ions, uranium ions and oxygen ions in UO_2[2]. Since uranium is a radioactive material, the EXAFS experiment at high temperature can not be performed on the beam line 27B by the safety protection rule at Photon Factory. Therefore, in this study we have used EXAFS spectroscopy to obtain the temperature dependence of local structure around Zr and Gd in gadolinia-stabilized zirconia ($Zr_{0.80}Gd_{0.20}O_{1.90}$) which has the same fluorite structure as UO_2 and to discuss the changes of distribution of dopant, oxygen vacancy and oxygen interstitial above the onset temperature of the anomalous increase in the heat capacity of doped UO_2. The EXAFS study of stabilized zirconia at high temperature has been performed only for yttria-stabilized one[3].

2. Experimental

The X-ray absorption measurements near Zr-K edge (17999eV) at room temperature, 573K, 873K and 1073K and Gd-L3 edge (7249eV) at room temperature were made with Synchrotron Radiation by use of the EXAFS facilities on the beam lines 7C and 6B of 2.5GeV storage ring at Photon Factory of the National Laboratory for High Energy Physics (KEK, Tsukuba). The intensities of X-ray beam before and after the sample were measured for 1 sec for each of the 600 points from few hundred eV before absorption edge to about 1 keV higher in energy. The powder sample of single cubic $Zr_{0.80}Gd_{0.20}O_{1.90}$ phase was prepared by heating a mixture of ZrO_2 and Gd_2O_3 powders at 1673K in air for 48h. The X-ray diffraction pattern of the compound confirmed the presence of a single fluorite phase.

3. Results and discussion

1. Room temperature :

The average cation-oxygen interatomic distance calculated from lattice constant was 0.224nm, whereas the Zr-O and Gd-O interatomic distances calculated from the least-square fitting were 0.214nm and 0.233nm respectively. This result is attributed to the anion vacancies being preferentially sited adjacent to smaller Zr^{4+} cation which, with ensuing relaxations, permits a closer contact between Zr^{4+} and its oxygen neighbors. However, coordination number for the first-neighbor oxygen shell of Gd calculated from the least-square fitting less than 8-coordination and slight smaller than that of Zr. Thus, from the result on coordination number, the position of oxygen vacancies can not be clearly determined.

2. Temperature dependence :

The Zr-O interatomic distance calculated from the least-square fitting slightly decrease with temperature, showing the inconsistent

Facilities and Instruments
Photon Factory BL-7C, 6B, 27B

Research field
Nuclear fuel, Nuclear Waste Management

results with the effect of thermal expansion. Fig. 1 shows the variation of Zr-O and Zr-Metal peaks with temperature, Which we use as a measure of the relative disorder in the sample. The decrease in Zr-O area (arising from thermally induced disorder within the shell of Oxygen or cation neighbors) is smaller for Gd-stabilized zirconia than for pyrochlore $La_2Zr_2O_7$ with order configuration of oxygen. The variations in the area of Y-stabilized zirconia with temperature obtained by Catlow et al.[3] are also shown in Fig. 1. These data are normalized with the amplitudes of Zr-O or Zr-Metal at room temperature. The amplitudes of Zr-O and Y-O shells converge at higher temperatures, Whereas latter are larger than former at low temperature, indicating Y-O shell is more ordered at low temperatures relative to Zr-O. There seems to be similarities between the variation in Zr-O and Zr-Metal peaks of Y-stabilized zirconia and those of Gd-stabilized zirconia with temperature in Fig. 1. Therefore, we expect that the oxygen configuration of Gd-O shell is ordered at low temperature like Y-O shell and becomes disordered rapidly than Zr-O shell with temperature, though we haven't measured the EXAFS spectra of the Gd-L3 edge at higher temperatures. The difference between oxygen configuration around Zr and that of dopant may induce the anomalous increase in the heat capacity of doped UO_2 with the same fluorite structure as ZrO_2 at high temperatures.

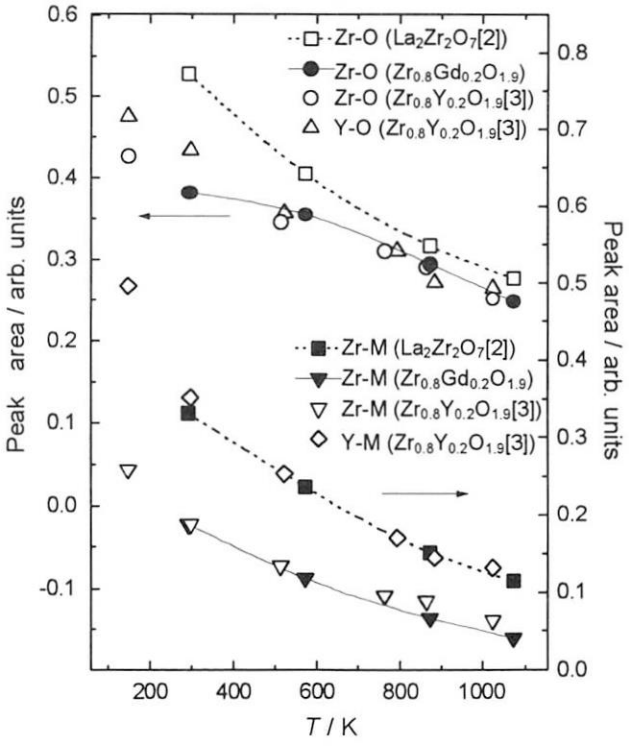


Fig. 1 Variation with temperature of the areas of Zr-O, Y-O, Zr-M and Y-M peaks in magnitude of Fourier-transformed EXAFS data.

4. Acknowledgments

The present authors are indebted to Prof. S. Nomura of Photon Factory and Dr. H. Motohashi for the useful comments on the EXAFS analysis.

References

[1] T. Matsui, Y. Arita and K. Naito, J. Nucl. Mater., 88, 205 (1992).

[2] Y. Arita, T. Matsui and S. Hamada, Thermochim. Acta, (1995) in print.

[3] C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, G. N. Greaves and L. M. Moroney, J. Am. Ceram. Soc., 69, 272 (1986).

Optimal Design of Reactor Core for Space Power Reactor with Direct Heat-to- Electricity Conversion

直接熱電変換方式宇宙用原子炉の炉心最適設計

Hidekazu Yoshikawa[1], Makoto Takahashi[1], Hiroaki Ishizaka[1],
Keiichiro Tuchihashi[2], Takamasa Mori[2], Teruhiko Kugo[2]
[1]Institute of Atomic Energy, Kyoto University
[2]JAERI, Department of Reactor Engineering

1. Introduction

A VR (Virtual Reality) -based design support environment, which we call VINDS (Virtual environment for INtegrated Design Support), for support of optimization of reactor core design, has been developed, and the preparation for the design work to a specific reactor type (Space Power Reactor with Direct Heat-to- Electricity Conversion) has been in progress within FY 1994. As shown in Fig.1, there are two specific features in this reactor system. They are: (i) Thermoionic Fuel Element (TFE) for the fuel designing to convert nuclear power into direct electricity, and (ii)rotating reflector for the reactivity control. In this report, the contents of the study made in 1994 are presented, with respect to the VINDS system and the summary of the problem specification of the design optimization for this space power reactor core.

2. VINDS (Virtual environment for INtegrated Design Support)

2.1 Basic Notion on Developing VINDS System

The optimal designing of any nuclear reactor requires cooperative design process by the group of experts from various aspects such as neutronics, thermo-hydraulics, etc. In this regard, the authors' preceding analysis on the nature of cognitive activities by various experts involved in the design work resulted in that the attributes they have in mind are different with each other, reflecting their expertise (1). Therefore, the authors thought that it is necessary to implement the following mechanisms to realize an effective support system for cooperative activity by different engineers with different cognitive aspects: (i)Flexible representation of design object with multiple view points, (ii)Effective management of inter-relationship among different attributes, and (iii)Common sharing of knowledge and recognition among different experts.

Taking those reflections in mind, the authors classified the whole design process into the following elementary tasks, and aimed at incorporating them into a workable human interface system based on virtual reality technology with the full usage of advanced information technology:
(i)Representation of structural congifuration with its effective visualization, (ii)Representation of fuctional organization with its effective visualization, (iii)Representation of structure-function relationship with its effective visualization, (iv)Consistent setting of input data for engineering analysis with prompt execution of numerical calculation, (v)Comprehensive visualization of calculated results, and (vi)Sharing common information in VR environment with partners.

The overall configuration of VINDS currently under development is illustrated in Fig.2. The VINDS consists of three kinds of WSs with different purposes; WS for VR environment (SGI Inc., Indigo 2), WS for intelligent database management (SUN Sparc Station 2) and WSs for numerical calculation (HP-Apollo 730, etc.). Although these three kinds of WSs perform their tasks on distributed environment, the designers will interact the system only through the VRE. This is a human interface for the designer by which he/she can handle all the processes of the design task in VRE, by direct manipulation in virtual 3D space with wearing CristalEye and Dataglove. The detail of the VINDS system thus far developed are summarized in Ref.(2).

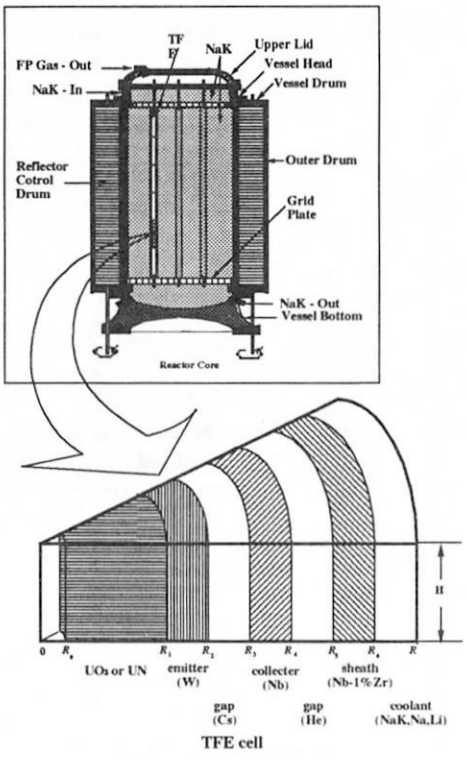


Fig.1 Objective System of Conceptual Design: A Space Power Reactor System

Facilities and Instruments
Main Frame Computer M-780, Usage via TISN

Research Fields
Reactor Engineering

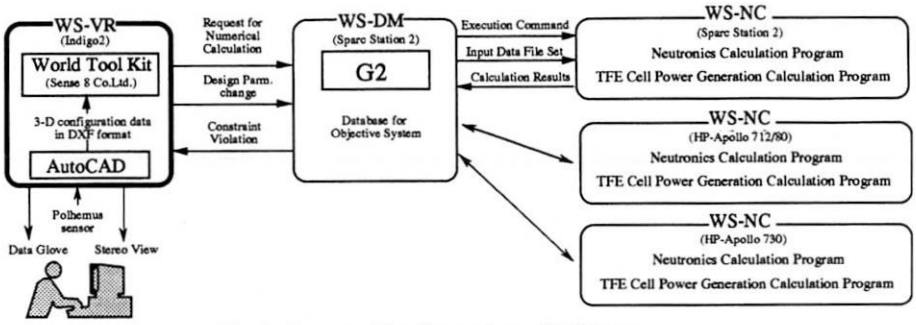


Fig.2 System Configuration of VINDS

3. Discussions on Optimal Design of Space Power Reactor Core

For the optimal design of the space power reactor as shown in Fig. 1, we have to repeat many calculations on both the reactor core neutronics and TFE cell conditioning interactively with each other by trial-and-error mode, in order to reach a satisfactory condition from versatile aspects(ie., many design constraints with many design parameters). In this section, the related problems will be summarized surrounding the optimization work we have been conducting until now for the reactor core design analysis.

(1) Whole span of design parameters:

(i)Parameters on TFE cell

-Materials for nuclear fuel, emitter, collector, ionized gas and sheeth

-Geometrical sizes of fuel, emitter, collector, ionized gas and sheeth (inner and outer diameters)

(ii)Parameters on reactor coolant

-Coolant material

-Arrangement of cooolant channels in the reactor core

-Coolant inlet temperature

-Coolant flow velocity

(iii)Parameters on rotating reflector

-Arrangement and number of rotating reflector.

-Configuration of absolver and reflector materials.

(iv)Others

-Axial reflector and absolver in TFE

-Number of TFE cells in TFE.

-Reactor drum condition.

(2)Considerations for design optimization with constraint conditions

(i)Neutronics constraints

-Reactivity margin of reactor core enough to sustain ca. 10-year operation

-Controllability of reactivity by rotating reflector at any time of whole reactor life (especially start-up/shutdown)

(ii)Thermal constraints

-Temperatures of fuel, emitter, collector and sheeth of TFE should not exceed melting point.

-Coolant temperature should not exceed boiling point.

(iii)Indeces of optimization

-Total volume and weight of reactor core should be as small as possible.

-Weight of nuclear fuel should be as light as possible.

-Heat-to-electricity conversion ratio should be as large as possible.

-Pressure loss along the reactor core should be as small as possible.

(3)Design Options Set for the Present Study

The authors set the optimization study of the space power reactor core with the following design options:

(i)Material choice of fuel pellet - UO_2 or UN

(ii)Geomerical shape of fuel pellet - with center hole or no center hole

(iii)Material choice of cooolant - NaK, Na or Li

(4)Progress of the work conducted in FY1994.

This year, the authors conducted the preparation work for the future design optimization with respect to the following two engineering calculations: (i)Implementation of a neutrinics calculation code system SRAC (WS version imported from JAERI) into the VINDS system (The calculated results were compared with those made on main frame computer), and (ii)A computer program for TFE cell calculation were developed and upgraded so that it can treat the design options mentioned in the above (3). Then, it has been implemented into VINDS system so that it could be manipulated through the VR interface directly .

4. Concluding Remarks

As stated above, the development of a VR-based environment VINDS for a flexible human interface to the design optimization work of a space power reactor core were basically fulfilled within this year period, and the authors will proceed to further computer experiment on the reactor design optimization in FY1995.

5. References

(1)H.Yoshikawa, A.Gofuku and K.Kanazawa: "Study on Intelligent CAD/CAE System for Conceptual Design of Space Power Reactor", Proc. of JAPAN/U.S.A. Symposium on Flexible Automation, Vol.2, ASME, 1003-1006(1992).

(2)H.Ishizaka, T.Nagamatsu, M.Takahashi, A. Gofuku and H.Yoshikawa:"Integration of Design Procedure into Virtual Environment", Proc. of the 2nd Worshop on Super Simulator for Nuclear Power Plant, 17-22(1994).

6.Publication

(1)H.Ishizaka, T.Nagamatsu, M.Takahashi, A. Gofuku and H.Yoshikawa: "Integration of Design Procedure into Virtual Environment", Proc. of the 2nd Worshop on Super Simulator for Nuclear Power Plant, 17-22(1994).

Study on the Improvement of High Energy Transport Code
高エネルギー輸送コードの高度化の研究

Kenji Ishibashi[1], Tatsushi Nakamoto[1], Keisuke Maehata[1], Hiroshi Takada[2], Shin-ichiro Meigo[2], Hideshi Yasuda[2]

[1]Faculty of Engineering, Kyushu University

[2]Tokai Establishment, JAERI

1. Introduction

A great number of neutrons are generated by the spallation reaction at high energies in the GeV region. Design studies have recently been made for such facilities as the spallation neutron sources and the accelerator-driven transmutation systems. The High Energy Transport Code (HETC) is famous as the Monte-Carlo particle-transport code for engineering purposes. The code uses the cascade-evaporation model for the nuclear reaction. The model fairly well reproduces the overall characteristics of the particle-production phenomena in the nuclear reaction.

Some version of this code has a feature of calculating gamma-ray production cross sections. However, due to the lack of experimental data on the gamma-ray emission at the spallation reaction, the validity of the calculation has not studied so far.

We recently made the experiment on the neutron production for the incident protons of 0.8 to 3.0 GeV. Because of the use of liquid scintillators, the gamma rays were also measured at the same time. The experimental data are analyzed to give the gamma-ray production cross section. The usefulness of the code is attempted to be studied on the gamma-ray production.

2. Experimental data analysis

The experiment was performed at the National Laboratory for High Energy Physics. The targets were C, Al, Fe, In and Pb. Gamma-rays together with neutrons were measured by the use of liquid scintillators NE213 with the size of 12.7 cm in diameter and 12.7 cm long. The measurement was made with a typical distance of 1 m apart from the target. The gamma ray events were separated from neutron ones by a digital pulse shape discrimination of the two-gate integration method. The responses of the NE213 were calculated by the Electron-Gamma Shower code EGS4. The gamma-ray events obtained by ADC were unfolded by the FERDo-U code. The experimental gamma-ray production cross sections are presented in Figs. 1 to 4.

3. Validity of the calculation model of HETC

The calculation results by the HETC code are plotted by lines in the same figures. The measured data at incident energy of 0.8 GeV agree with the calculation at the gamma-ray energies below 10 MeV. However, gamma-rays above 20 MeV are not produced by the calculation at all. This is because the HETC calculates gamma rays from the evaporation process of the nuclei. The calculation code needs to consider the higher energy gamma-rays generated by such process as the nuclear bremsstrahlung. The similar tendency is seen for the data at 3.0 GeV.

4. Summary

Experimental double differential cross sections on gamma-ray emission were obtained for incident protons of 0.8 to 3.0 GeV. It was confirmed that the HETC calculation lacks the consideration of high-energy gamma-rays above 20 MeV.

5. Publications

1) K. Ishibashi, T. Nakamoto, N. Matsufuji, N. Shigyo, K. Maehata, Y. Wakuta,, Y. Watanabe, H. Takada, S. Meigo, S. Chiba, M. Numajiri, T. Nakamura, "Measurement of neutron-production double-differential dross sections for incident Protons of 0.8, 1.5 and 3.0 GeV", Proc. of the 1994 International Conference on Nuclear Data for Science and Technology, Vol. 1, 347-353, (1994)

2) T. Nakamoto, K. Ishibashi, N. Matsufuji, N. Shigyo, K. Maehata, "Charged particle identification including pions by the pulse shape discrimination with NE213 liquid scintillator", Submitted to the Review of Scientific Instruments.

3) T. Nakamoto, K. Ishibashi, N. Matsufuji, N. Shigyo, K. Maehata, S. Meigo, H. Takada, S. Chiba, M. Numajiri, T. Nakamura, Y. Watanabe, "Spallation neuron measurement by Time-of-Flight method with a short flight path", Submitted to the Journal of Nuclear Science and Technology.

Facilities and Instruments
Computer Center (Tokai Estab.)

Research Field
Reactor Engineering, Nuclear Physics/Measurement

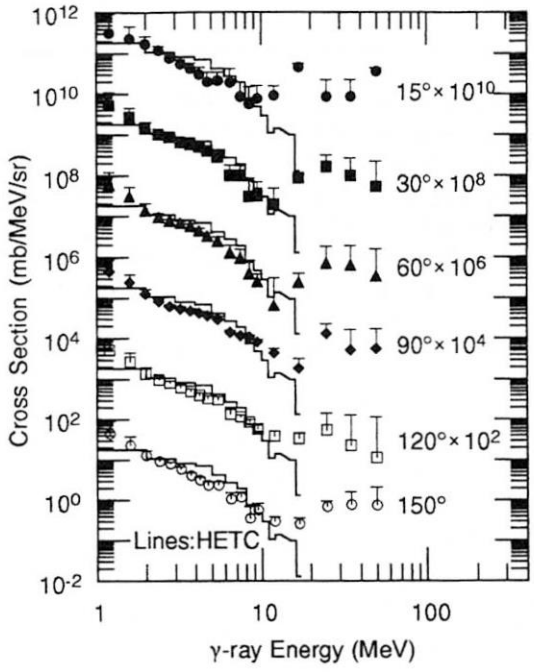


Fig.1 Photon spectra for 0.8GeV-proton incidence on Al.

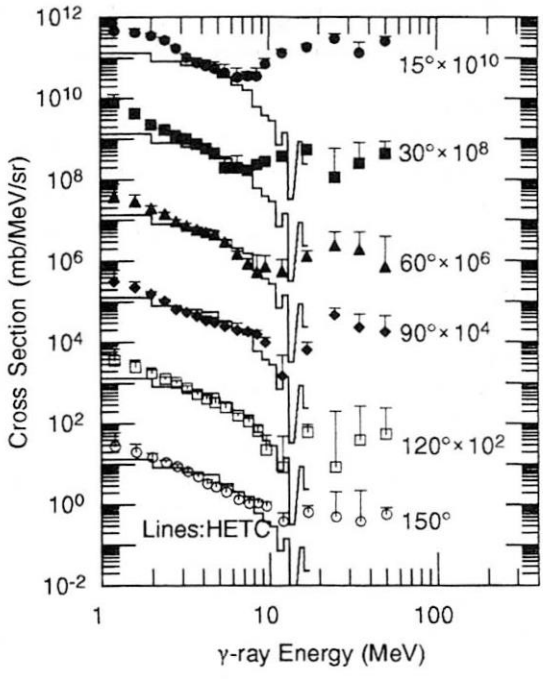


Fig.2 Photon spectra for 3.0GeV-proton incidence on Al.

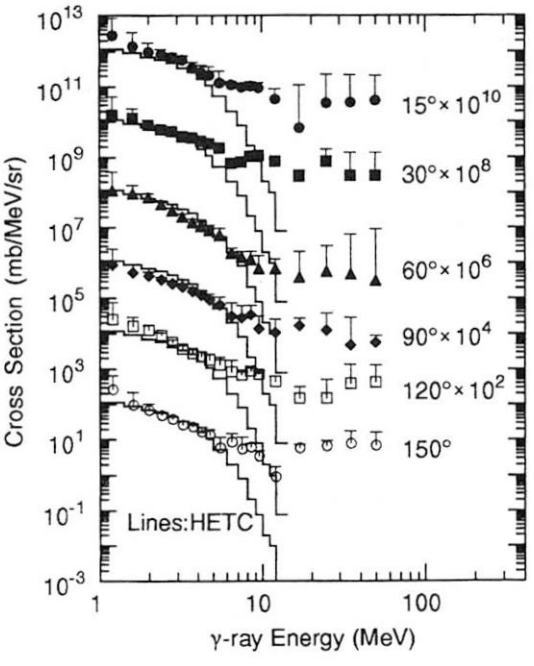


Fig.3 Photon spectra for 0.8GeV-proton incidence on Pb.

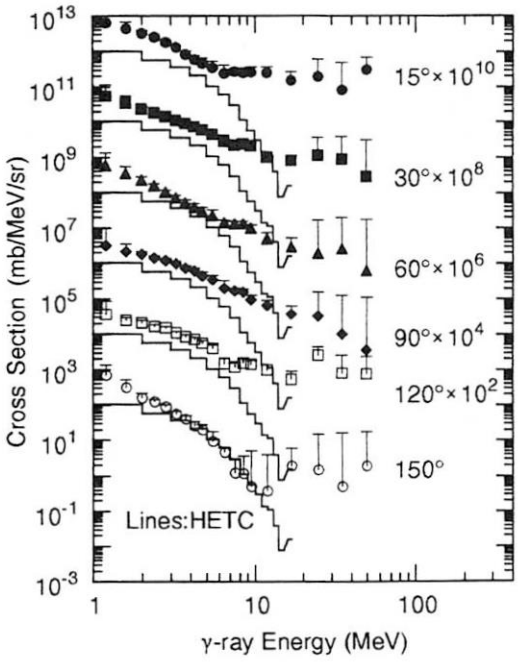


Fig.4 Photon spectra for 3.0GeV-proton incidence on Pb.

Control System of the Reactor using knowledge engineering
知識情報を用いた原子炉の制御システムに関する研究

K. Kudo[1], K. Suzuki[2], Y. Nakao[1], A. Oda[1], H. Matuura[1], J. Zhang[1] J. Shimazaki[2]
[1] Faculty of Engineering, Kyushu University
[2] Tokai Establishment, JAERI

1. Abstract

The simulation of the BWR control system using knowledge engineering and time-optimal control theory has been made at JAERI and Kyushu University.
In previous study, a semi-time-optimal controller presented as a state feedback with time-varying feedback gain was proposed by the authers based on the tracing technique. Although the successful reactor power control for boiling water reactors (BWR) has been achived, the requirement for the availabilityof all state variables limits the wide application of the controller to practical systems and processes.

This problem is generally solved by adding an observer to controllers to estimate the unmeasured state variables of system. Following this consideration, in this study, we design a state observer for the present semi-time-optimal controller to realize more realistic control. Also we propose an observer-based controller to estimate the influence of the observer on the semi-time-optimal control system. Simulation for the BWR power control demonstrate that although a slight time lag is introduced by the observer, the observer-based semi-time-optimal controller can also realize fast and stable control than the conventional PID one.

2. Review of Semi-Time-Optimal Controller

The diagram of the Semi-Time-Optimal Controller is shown in Fig. 1. The controller proposed here is described by the following equation:

$$\dot{X}(t)=AX(t)+Bu(t),$$
$$y(t)=CX(t),$$
$$\ddot{E}(t)=A\ddot{E}(t)+B\dot{\nu}(t),$$
$$E(t)=X(t)-X_r(t),$$
$$\nu(t)=u(t)-u_r.$$

$E(t)$ and $\dot{E}(t)$ indicate the first and second derivatives of the control error, and u_r is the input at the reference state calculated by

$$u_r=-B^TAXr/B^TB,$$

where superscript ^{T} means the transposition of a matrix.

The proposed semi-time-optimal controller is a state feedback with time-varying gains.

That is the input for $E(t)$ is determined by

$$\dot{\nu}(t)=F(t)\dot{E}(t),$$

where the feedback gain $F(t)$ is obtained with the eigenvalue assignment.

In this study reactor power, precursorpower, fuel temperature and recirculation flow rate are selected as the state variables. The reactor power is used as input and power supplied to recirculation pump as output.

Fig. 2 shows the state observer.

3. Simulations and Conclusions

Simulation results are shown in Fig. 3 to Fig. 6. Fig. 3 shows the comparative response of the reactor power controlled by the present controller and the PID one. Although a slight time lag is introduced by the observer, almost no serious influence is effected on the stability and control time. Fig. 4 shows the estimating errors $e_v(t)$ for all the estimated state variables. It indicate that all estimating errors approximate to zero quickly in a few seconds. Fig. 5 shows the response of the recirculration flow rate. It indicate that an increased input(flow rate) is required in the early phase of the transient. Fig. 6 shows the four eigenvalues of the closed loop system with the present controller. The absolute value of the eigenvalue incread with time growing. That means the introduction of the observer had no obvious effect on the control property of the semi-time-optimal control system.

4. Publications

1) J. Zhang, K. Kudo and Y. Nakao, "Observer-Based Semi-Time-Optimal Control for Rector Power of Boiling Water Reactors", Memoirs of the Faculy of Engineering Kyushu University, Vol. 55, No. 1, 15-25(1995)

Facilities: Hybrid Computer and Engineering Work Station
Research Field: Reactor Control System

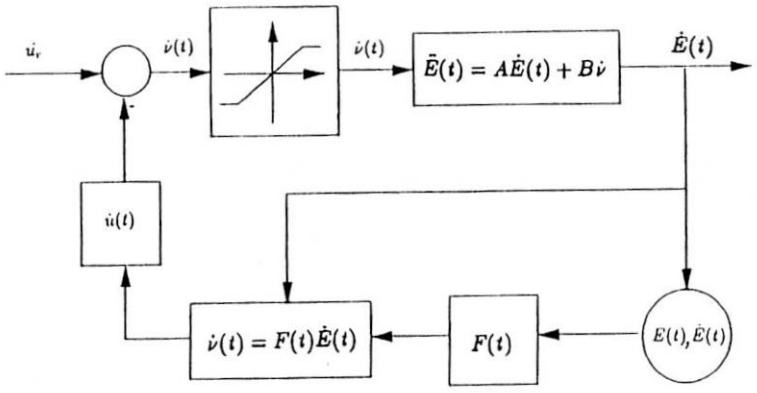


Fig. 1 Diagram of semi-time-optimal control system

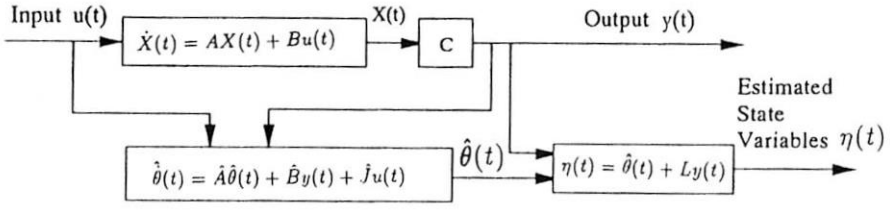


Fig. 2 Diagram of low dimensional state observer

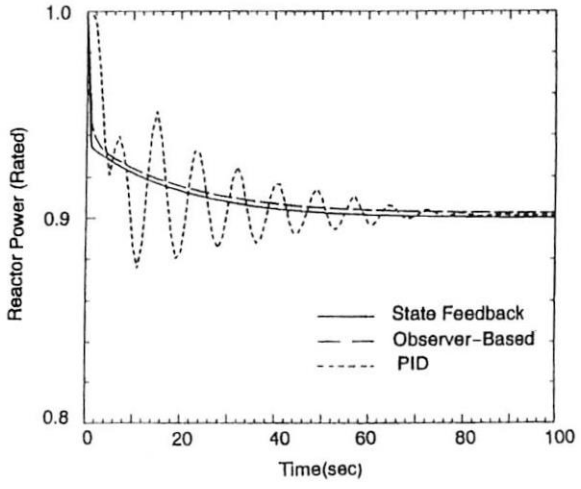


Fig. 3 Response of reactor power of BWR

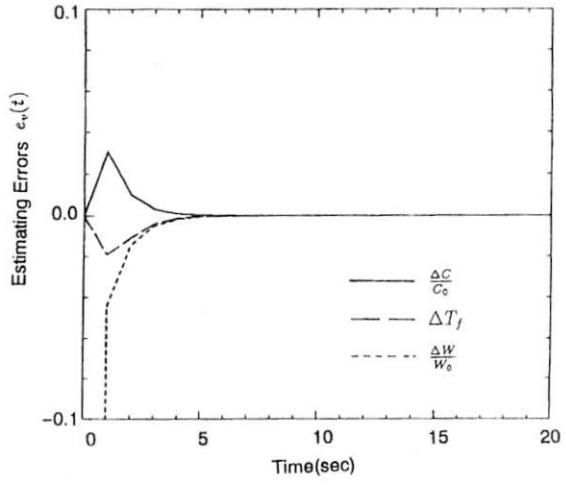


Fig. 4 Response of estimating errors

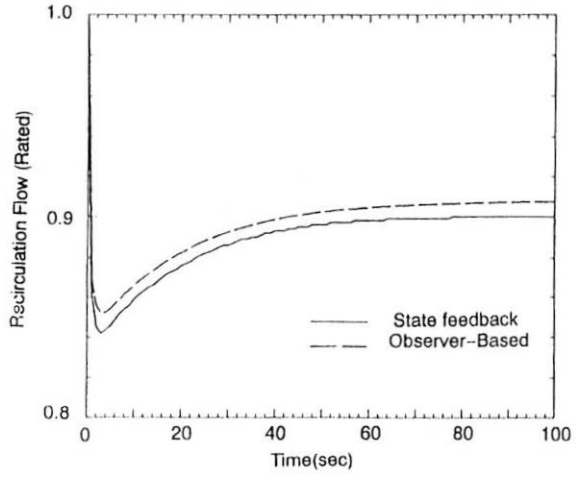


Fig. 5 Response of recirculation flow

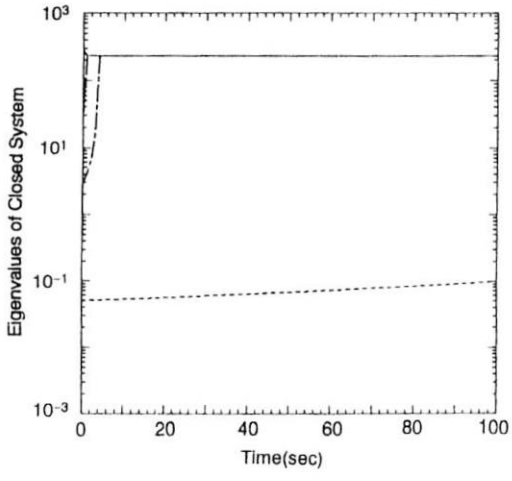


Fig. 6 Eigenvalues of closed-loop system

Study of Turbulence and Transport of Plasma on JFT-2M
JFT-2M によるプラズマ乱流と輸送の研究

Hiroshi Toyama[1], Kazuaki Hanada[1], Satoshi Ohadachi[2], Kouji Shinohara[1], Kenichi Yamagishi[1], Toshihiro Oikawa[1], Hirohiko Totsuka[1], Katsuya Nozawa[1], Eiji Ishiyama[1], Naoaki Shinoda[1], Yukitoshi Miura[3], Katsumiti Hoshino[3], Hiroshi Tamai[3], Norio Suzuki[3], JFT-2M Group[3]

[1]Faculty of Science, Univ. of Tokyo,

[2]NIFS,

[3]Jaeri, Tokai Establishment

1. Introduction

Anomalous transport of particle and energy is the first obstacle in the realization and progress of the nuclear fusion. It is expected that the electric field shear reduces the fluctuation level so that the energy and particle transport decrease. Here we report the direct measurement of electric field using triple Langmuir probes. The fluctuation level is measured as a function of the shear strength of electric field, controlling actively electric field shear by divertor biasing technique. Second part of this report consists of comparison between H-mode and L-mode about profiles of density fluctuations in relation to electric field shear inside the separatrix.

2. Turbulence Suppression and Transport Reduction in the OH SOL

The experiments are performed in JFT-2M (R =1.3 m, a = 0.3m) tokamak operated with a single-null divertor configuration. Experimental parameters are as follows ; plasma current I_p = 220 kA, toroidal magnetic field B_t = 1.2 T and the line averaged density $\bar{n}_e = 2.2\times10^{19} m^{-3}$. Langmuir probes are mounted at the position 10 cm below the outboard mid plane. They move radially from the limiter face to the separatrix radius. The time evolution of electron density, electron temperature and space potential has been measured by the triple probe method.

2.1 Characteristics of Turbulence

Relative fluctuation level of electron density $\tilde{n}_e / n_e$ is ~ 0.6 in OH plasma without biasing. Fluctuations have broad spectra in frequencies and in wave numbers. Typical poloidal wave number is several cm^{-1}. Most power of the fluctuations $\tilde{n}_e / n_e$ concentrates on lower frequencies ; power spectral density P of fluctuations varies qualitatively as the inverse square of frequency ; $P \propto f^{-2} (50 \le f \le 500 kHz)$. Electrostatic fluctuations propagate in the ion diamagnetic drift direction throughout the SOL when the $E_r \times B_t$ drift velocity is subtracted.

2.2 Turbulence Suppression by Divertor Biasing

The profiles of the space potential of the SOL change as shown in Fig 1 (a) , when negative voltage (-60 ~ -180 V) is applied to both of the divertor plates against the vacuum vessel. Thus negative electric field and the electric field shear are formed in the region of d_s=1.0 ~ 2.5 cm, where d_s is the distance from the separatrix ; Fig.1 (b) -1 (c) . Density fluctuations are reduced from 70 % to 45 % in this shear region ; Fig. 1 (d) .

The profile of electron density and ion acoustic velocity at the position of the divertor plate is measured by using Langmuir probes installed on divertor plates. Particle flux is estimated from this measurement, using particle balance ; we denote this particle flux as $\Gamma_{balance}$. The value of $\Gamma_{balance}$ indicates the fluctuation-induced particle flux across the magnetic field is reduced with divertor biasing. The fluctuation-induced particle flux is modified in the biasing case. A local decrease of the density fluctuation causes the steeping of the density profile with divertor biasing in Fig.1 (e) .

2.3 Comparison with E_r Shear Suppression Theory

Electric field shear is controlled by changing applied voltage to divertor plates. The mutual coherence γ of density fluctuations at two points separated poloidally 6 mm is plotted as a function of electric field shear ; Fig.2 (a) . The coherence decreases as electric field shear increases. The reduction of density fluctuations is compared with the theory

Facilities and Instruments
JFT-2M (Tokai Estab.)

Research Field
Others ; Tokamak plasma research

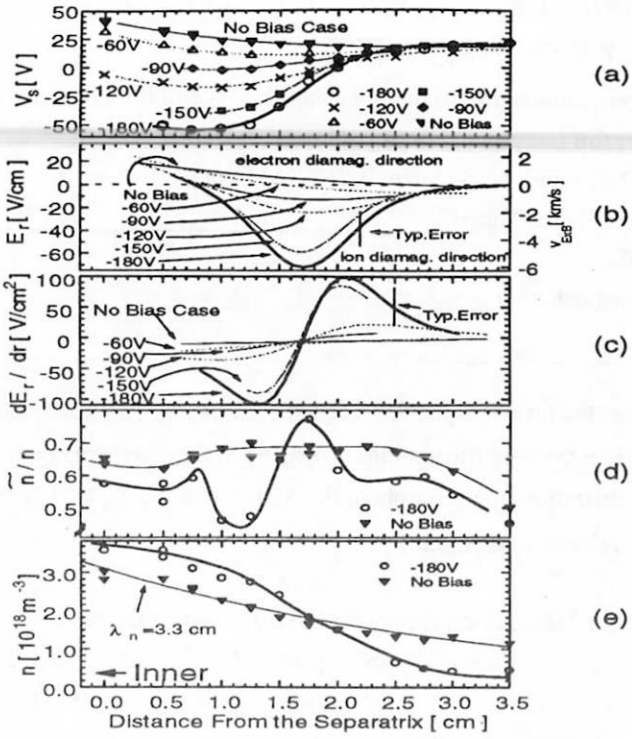


Fig.1 (a) Space potential, V_s. (b) Radial electric field, E_r. (c) Electric field shear. (d) Fluctuations of electron density, $\tilde{n}_e / n_e$. (e) Electron density, n_e. These are plotted as a function of the distance from the separatrix with negative bias voltage used as a parameter.

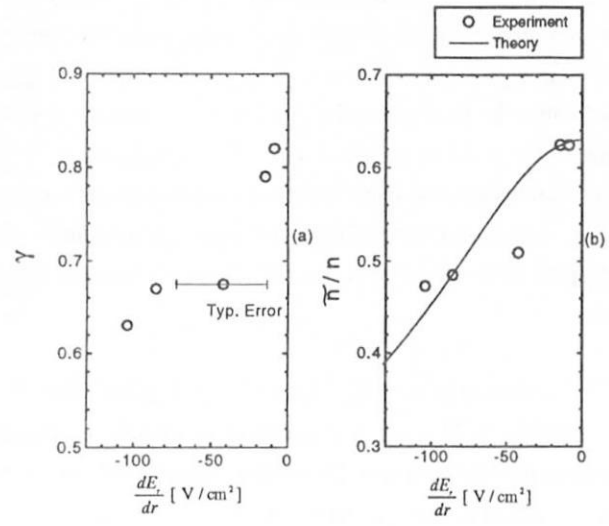


Fig.2 (a) Mutual coherence γ of density fluctuations at two points separated poloidally 6 mm as a function of electric field shear. (b) Reduction of density fluctuations compared with the theory (solid line) by Zhang and Mahajan assuming $\gamma = 1/2$ (strong turbulence case) [7] . These are using the data at d_s = 1.25 cm of Fig.1.

by Zhang and Mahajan as shown in Fig.2 (b) . Both agree with each other qualitatively well.

3. Turbulence Suppression inside the separatrix in H-mode

Density fluctuations have been measured with good spatial resolution just inside the separatrix by moving the plasma outward 4 cm transiently to avoid the probe damage. The speed of the plasma movement is 4 cm/10 ms. The spatial resolution of the measurement is 2 mm. Experimental parameters are as follows ; plasma current I_p = 230 kA, toroidal magnetic field B_t = 1.2 T and the line averaged density $\bar{n}_e = 4.4 \times 10^{19} m^{-3}$ in H-mode (P_{NB}=550 kW) and $\bar{n}_e = 3.7 \times 10^{19} m^{-3}$ in L-mode (P_{NB}= 300 kW) . The density profile of H-mode shows a clear steepness compared with that of L-mode as shown in Fig.3 (a) . The profiles of the floating potential and the density fluctuations are shown in Fig.3 (b) -3 (c) . The profiles of floating potential are flat in the range of d_s= -1.3 cm ~ -2.5 cm, although the baselines differ. The difference seems to show that the elctron temperature in H-mode is higher than that in L-mode. From d_s= -2.5 cm ~ -3.1 cm, the floating potential decreases and becomes more negative in the H-mode case. When this negative change of floating potential arises from the negative change of space potential, the high electric field shear is formed inside the separatrix. In this region, the density fluctuation level is significantly reduced as shown in Fig. 3 (c) . This agrees with the prediction concerning the reduction of fluctuations in high electric field shear region.

The O-mode 50 GHz reflectometer measures the phase and the amplitude of the reflected wave. The cutoff layer is determined using electron density profiles measured by the TV Thomson scattering system. The fluctuations of the phase of the reflected wave give the density fluctuations of 9.0 ± 1.8 % at d_s ~ -2.9 cm in H-mode and 3.9 ± 1.6 % at d_s ~ -6.5 cm in L-mode as shown in Fig.3 (c) .

On the divertor biasing experiments of JFT-2M, it is observed that the threshold power of NB on L/H transition becomes smaller when the divertor bias is turned on than turned off. We have a conjecture that this fact is related to the generation of the positive electric field, which is expected to contribute to the loss of high energy ions, in the vicinity of the separatrix radius.

4. Conclusion

Divertor biasing forms electric field shear in the SOL of

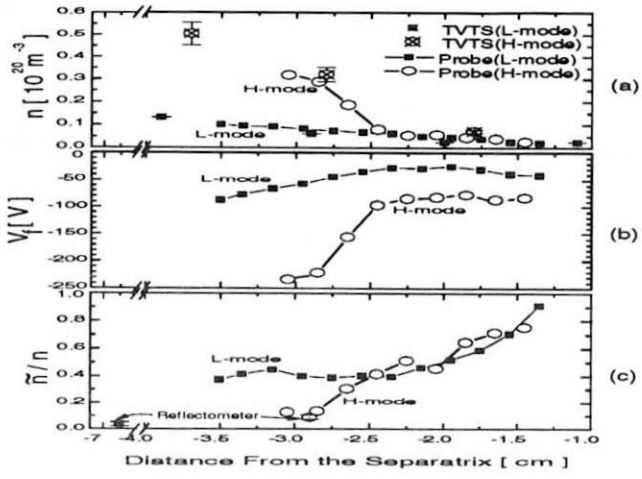


Fig.3 (a) Electron density, n_e, (b) floating potential, V_f, (c) fluctuations of electron density, $\tilde{n}_e / n_e$; calculated from the probe data and plotted as a function of the distance from the separatrix estimated from the contour of the magnetic surface calculated from the magnetic data. The best estimate of the separatrix location is 2 cm in the figure. The density fluctuations measured with the reflectometer is also plotted in (c) . The measuring position of the reflectometer and the value of scale length (λ_n=46.5 mm for L-mode and 8.2 mm for H-mode) are determined by the density profile measured with the TV Thomson scattering system. The data were measured under the condition, V_{Bias} = -150 V (Uni.) .

OH plasma, so that turbulence is reduced and the particle flux decreases in high shear region. The dependence of the reduction of density fluctuations on the shear strength agrees qualitatively with the theory by Zhang and Mahajan. In NBI heating experiments, the floating potential becomes more negative inside the separatrix in case of H-mode, compared with L-mode. The density fluctuations are reduced in high shear region of electric field in H-mode.

5. Publications

1) H.Toyama, S.Ohdachi, K.Hanada, K.Shinohara, T.Oikawa, K.Nozawa,H.Totsuka, E.Ishiyama, N.Shinoda, K.Yamagishi : Observation of Turbulence Suppression and Transport Reduction in the Presence of Sheared Flow, in Proc. 15th Intern. Conf. on Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion Research IAEA-CN-60/A-4-II-3.

2) H.Tamai, T.Shoji, Y.Miura, K.Nagashima, et al. : ELM Control and Boundary Plasma Modification in the JFT-2M Tokamak, in Proc. 15th Intern. Conf. on Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion Research IAEA-CN-60/A-1-II-3CN.

3)遠山澗志:トロイダルプラズマの揺動と以上輸送の実験的研究、核融合実験炉プラズマ運転予測モデルに関する調査研究報告書、プラズマ核融合学会 (1995年2月)

4) 遠山澗志：Observation of Turbulence Suppression and Transport Reduction in the Presence of Sheared Flow、JAERI memo 06-305

5) H.Toyama, S.Ohdachi, K.Hanada, K.Shinohara, T.Oikawa, K.Nozawa, H.Totsuka, E.Ishiyama, N.Shinoda, K.Yamagishi : Observation of Turbulence Suppression and Transport Reduction in the Presence of Sheared Flow, 15th Intern. Conf. on Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion Research (Seville, Spain) 1994.

6) H.Tamai, T.Shoji, Y.Miura, K.Nagashima, et al. : ELM Control and Boundary Plasma Modification in the JFT-2M Tokamak, 15th Intern. Conf. on Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion Research (Seville, Spain) 1994.

7) H. Toyama : Observation og Turbulence Suppression and Transport Reduction in the Presence of Sheared FlowU.S.-European Transport Task Force Workshop (Marina del Rey, U.S.A) 1995.

8) 遠山澗志、大館暁、篠原孝司：揺動と輸送に関する実験研究、日本物理学会、1994年3月、(福岡)

9) 遠山澗志：プラズマ磁気閉じ込め実験のトピックス、東大物理学教室談話会、1994年9月 (東京)

10) 遠山澗志：Fluctuation and Anomalous Transport in Tokamak/RFP and Low Aspect Tatio Tokamak、核融合実験炉プラズマ運転予測モデルに関する研究会、1994年10月、(名古屋)

11) 遠山澗志：最近のプラズマ磁気閉じ込め実験、九大総理工高エネルギーセミナー、1994年11月、(福岡)

12) 花田和明、大舘 暁、荘司昭朗、玉井広史、三浦幸俊、石山英二、篠田直明、能澤克弥、戸塚裕彦、篠原孝司、及川聡洋、山岸健一、遠山澗志、JFT-2Mグループ：JFT-2MにおけるHモードプラズマのセパラトリックス内への静電プローブ突入実験、プラズマ、核融合学会、1995年3月、(福岡).

13) 篠原孝司、星野克道、玉井広史、三浦幸俊、花田和明、大舘 暁、石山英二、篠田直明、能澤克弥、戸塚裕彦、及川聡洋、山岸健一、遠山澗志：JFT-2Mにおけるマイクロ波干渉計を用いた密度揺動測定III、プラズマ、核融合学会、1995年3月、(福岡).

14) 篠原孝司、星野克道、玉井広史、三浦幸俊、篠田直明、石山英二、能澤克弥、戸塚裕彦、及川聡洋、山岸健一、花田和明、遠山澗志：JFT-2Mマイクロ波干渉計におけるrunaway phase、日本物理学会、1995年3月、(横浜) .

Study on Recycling of Plasma Particles by Accelerator Analysis

加速器分析法によるリサイクリングに関する実験的研究

T. Nakajima[1], A. Kitamura[1], Y. Furuyama[1], K. Ochiai[1]
M. Maeno[2], S. Sengoku[2] and H. Maeda[2]
[1]Department of Nuclear Engineering, Kobe University of Mercantile Marine,
[2]Tokai branch, Japan Atomic Energy Research Institute

1. Introduction

Last august first experiments on test discharges under boronized wall conditions have been made in JFT-2M. The boronization has been performed *in situ* by Ar sputtering of a B_4C target placed in the torus.

To examine the amount and the uniformity of the thickness of the coated B layer, some carbon divertor tiles, which had been exposed to a lot of H_2 and D_2 shots for years, have been taken out of the torus chamber after subsequent 64 boronized-wall shots in lower single null divertor scheme. The distribution of B and some impurities on the tiles are discussed in this report.

2. Experimental procedure

Fig.1 shows schematically the shape of the divertor tiles and their toroidal locations. The tiles called #1 and #14 are located at toroidal angles of 90° and 157.5°, respectively, relative to the #6 which was just under the sputter target.

The areal density of B, N_B, is measured with the reaction $^{11}B(p,3\alpha)$ using the 1.6 MV Van de Graff accelerator at K.U.M.M. Detection of the back-scattered protons with another detector allows the areal densities of Fe and O, N_{Fe} and N_O respectively, to be measured simultaneously.

3. Results and discussion

The distributions have been examined both along the toroidal and the poloidal direction, and are shown in Fig.2 and 3, respectively. The data for the former are taken on the area A indicated in Fig.1, and the latter on the area C of the #6 tile. The countings of B, Fe and O correspond to the areal densities of 1.8×10^{13} B/cm^2/count, 9.4×10^{13} Fe/cm^2/count and 1.0×10^{15} O/cm^2/count, respectively.

It is quite natural that the toroidal distibution of B has its maximum at the position nearest to the sputter target. It should be noted, however, that the poloidal distribution of B on the nearest tile is essentially the same as those of Fe and O, and unexpectedly complicated structure.

There is an indication from RBS spectra that Fe distibutes over about 100 nm into the surface of the tile with an average composition of $CFe_{0.8}$, which suggests that Fe atoms measured are dominated by those having accumulated during shots preceding the boronization.

It is also interesting to note that no substantial difference has been found between N_B on the area D and that on E, *i.e.*, the distribution is almost uniform along the toroidal direction. This might indicate that about 10^{15} atoms/cm^2 of B recorded on the area D and E are dominated by those having redistributed during 64 shots of confined plasma operation.

The distributions shown in Fig.2 and 3 should therefore be regarded as a result of combined effects of B deposition during the sputtering deposition and erosion of the layer followed by transport and redeposition of B during the confined plamsa operation.

Facilities and Instruments;

JFT-2M (Tokai Estab.), 1.6MV Van de Graff Accelerator (K.U.M.M.)

Research Field;

Plasma Surface Interaction

3. Concluding remarks

A few carbon samples both on a fixed and a rotating sample holder inserted in the chamber as a collector probe during the B deposition and the subsequent boronized shots will be analyzed in the near future. The informations from these samples will improve the above discussion

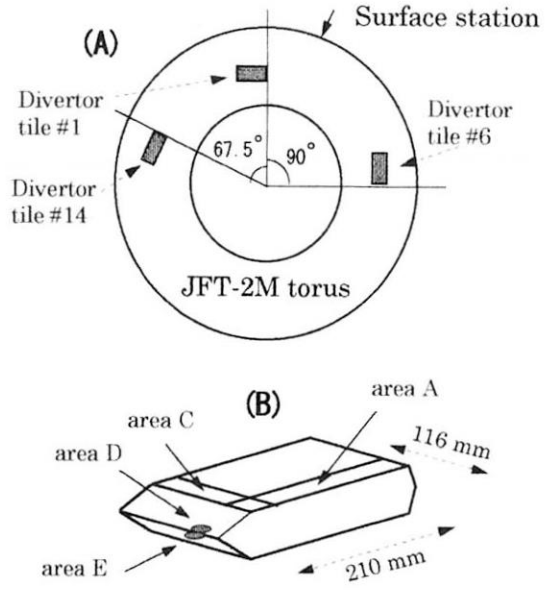


Fig.1. Toroidal lacation of the divertor tiles (A), and analyzed areas on the tile (B).

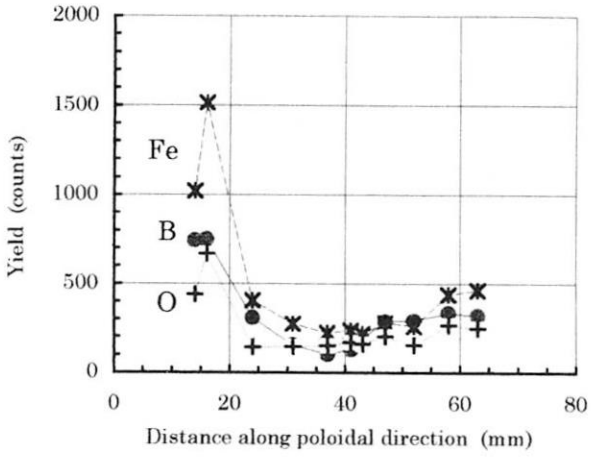


Fig.2. Distributions of B, Fe and O in the poloidal direction on the divertor tile #6.

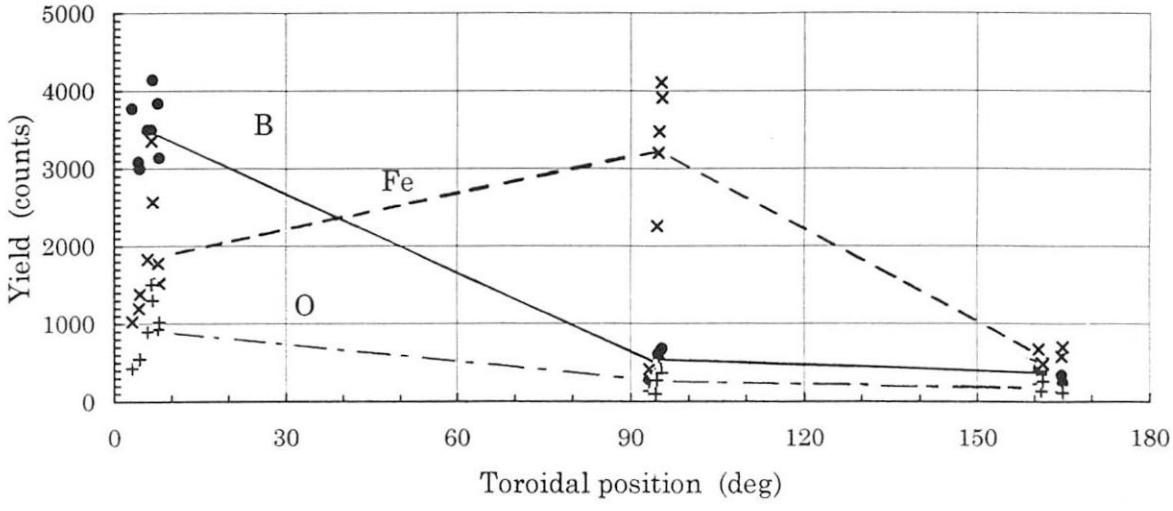


Fig.3 Distributions of in the toroidal direction

鉛、ビスマス領域からの核分裂に伴う運動エネルギーの構造に関する研究

研究代表者　笠木次郎太　（東北大学理学部原子核理学研究施設）
池添　博　（日本原子力研究所先端基礎研究センター）
研究協力者　大槻　勤、桝本和義、青木由香、佐々木玲仁
（東北大学理学部原子核理学研究施設）
永目諭一郎、塚田和明、西中一朗、浜田真悟（日本原子力研究所）

1．はじめに

原研タンデム加速器を用いたアクチノイド元素の核分裂に関する研究では当施設の利点を活かし現在まで精力的に進められてきた。特に、質量分布や運動エネルギー分布の特長を調べる実験では数々の成果を上げるに至っている。また現在、核分裂のメカニズムに関する研究では新散乱層の導入により研究の幅が広がりつつある。

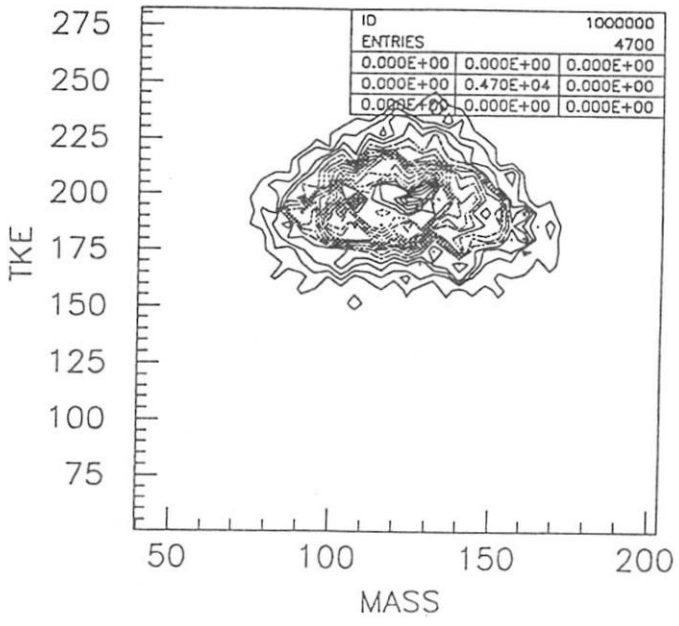
我々は原研タンデム協力研究により、核分裂のメカニズムを調べる研究の一端として重イオン原子核反応を用いた核分裂の反応断面積や核分裂に伴う運動エネルギーや質量分布の構造を詳細に調べる研究を行なってきた。平成6年度までに原子番号100のFmと原子番号100以上の原子核にに着目し反応系のちがいによる核分裂反応断面積、運動エネルギー分布、質量分布の検討を行なってきた。

2．実験及び結果

実験は原研タンデム加速器L4コースの散乱槽で、主に位置読みだし型アヴァランシェ検出器を用いて同時計数による核分裂片の速度分布の測定を行なった。クーロン障壁近傍の入射エネルギーにより、反応系^{209}Bi+^{135,37}Cl, ^{197}Au+^{45}Sc, ^{181}Ta+^{59}Co, ^{209}Bi+^{45}Sc, ^{209}Bi+^{50}Ti, ^{209}Bi+^{56}Feなどの反応系を用いて複合核^{244,246,242,240}Fm, ^{254}Rf, ^{259}Ha, ^{265}[109]の生成反応断面積を核分裂反応断面積から求めた。また、速度分布により複合核の質量数を仮定すると核分裂片の質量分布と運動エネルギー分布が得られる。右図には^{209}Bi+^{35}Clで得られた複合核の励起エネルギー34MeVのときの質量分布と運動エネルギー分布の関係を示す。自発核分裂の研究では、この質量領域の質量分布は非対象核分裂が主であるが、もはやこの励起エネルギーでは対象質量分割が主で殻構造の影響は残っていないことがわかる。現在、さらに詳しい融合反応断面積と殻分裂に伴う質量分布と運動エネルギー分布の解析が行なわれている。

3．まとめ及び今後の方針

重アクチノイド核でのクーロン障壁近傍の融合反応断面積と殻分裂の質量分布及び運動エネルギーの解析は続行中であるが、Ra領域でWilkinsらが示したほどこの領域では殻構造の影響が見られないことがわかった。今後、新しい研究課題として測定された融合反応断面積から原研タンデムブースターに設置された反跳型質量分析装置を用いた未知重核合成の研究に着手する予定である。



図．速度の同時計数より得られた質量分布と運動エネルギーの関係

4．結果発表

1) T. Ohtsuki, Y. Nagame, H. Ikezoe, K. Tsukada, H. Nakahara, I. Nishinaka, "Bimodal nature of actinide fission", J. Alloys and Compounds, 213/214, 423-425(1994).
2)大槻、他、日本物理学会1994（秋）

研究施設と装置名
原研タンデム加速器

研究分野
核物理・核化学

Investigation of electromagnetic transitions of nuclear high-spin states by means of a crystal ball spectrometer

クリスタルボールによる原子核高スピン状態の電磁遷移の研究

Kohei Furuno[1], Tetsuro Komatsubara[1], Junko Mukai[1], Makoto Matsuda[1], Tosiaki Watanabe[1], Masanori Kidera[2], Yuichi Hatsukawa[2] and Masumi Ohshima[2]

[1] Institute of Physics and Tandem Accelerator Center, University of Tsukuba,

[2] JAERI, Advanced Science Research Center.

1. Introduction

High spin states observed by a crystal ball, which is an array of Compton suppressed γ ray detectors, provide exciting and challenging subjects such as super deformation, band termination, quenching of paring correlation, triaxial nuclear deformation and the interplay between collective rotation and single particle motion in a fast rotating nucleus. The present investigation is aimed at the search for a super deformed band in light Po isotopes, configuration dependent shape coexistence in high-spin states for neutron deficient Tl isotopes, and the measurement of static magnetic moments of high spin states using transient magnetic field. The development of a γ-ray spectrometer has been performed in 1994.

2. Spectrometer design

A prototype spectrometer has been designed as the first step of the crystal ball project in Japan, which is based on JAERI and inter-university collaboration. The spectrometer consists of 11 Ge detectors surrounded by BGO scintillation detectors for anti Compton shield. Six detectors are moved from University of Tsukuba, and 5 detectors have been newly constructed at JAERI. The new detectors are designed in a similar structure as that of University of Tsukuba by making minor modification for use of larger Ge detectors(Fig. 1). The new detectors at JAERI will be converted to the future large array.

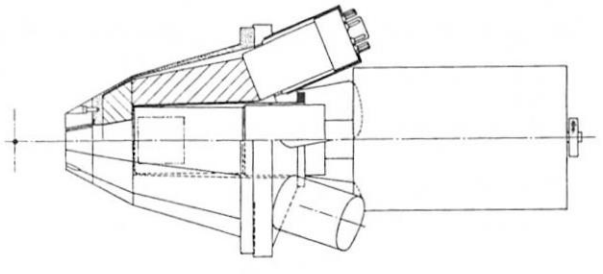


Fig. 1 Conceptual drawing of the Compton suppressed γ-ray detector.

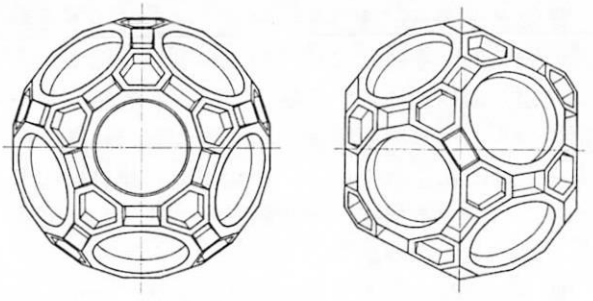


Fig. 2 The frame of the proto type spectrometer

The detectors are symmetrically mounted on a dodecahedral frame shown in Fig. 2. The angles of detectors (θ, φ) with respect to the beam direction are given in Table 1.

Table 1. Detector angles of the prototype spectrometer

No.	θ(deg)	φ(deg)	No	θ(deg)	φ(deg)
1	148.3	0.0	7	90.0	211.7
2	148.3	180.0	8	90.0	328.3
3	121.7	90.0	9	58.3	90.0
4	121.7	270.0	10	58.3	270.0
5	90.0	31.7	11	31.7	0.0
6	90.0	148.3	12	31.7	180.0

A typical solid angle of γ ray detection is 6×10^{-3}. The detection efficiencies relative to a $3^{in} \times 3^{in}$(dia.) NaI detector are ~ 40 % for 6 Tsukuba detectors and ~ 70 % for JAERI detectors. The total photo peak efficiency of about 1 % could be expected in this spectrometer. In some cases, however, this efficiency should be reduced, because the solid angles must be small for the detectors located near 90° in order to observe photo peaks with narrower Doppler broadening. The construction of the detector system as a whole are in progress towards experiments in autumn in 1995.

Facilities and Instruments
Tandem-Heavy-Ion Booster(Tokai)

Research Field
Nuclear Structure

Multi-Proton Transfer Reaction (^{12}C,^{9}Li) Reaction for Unstable Proton-Rich Nuclei

(多陽子移行反応(^{12}C,^{9}Li)による陽子過剰核の研究)

S. Kubono, M. H. Tanaka, H. Fuchi, T. Nomura, S. Kato[1], K. Sugiyama[2], H. Ikezoe[2], H. Tomita[2], K. Ideno[2], S. Hamada[2], and Y. Yamanouchi[2]

Institute for Nuclear Study, University of Tokyo, 3-2-1 Midori-cho, Tanashi, Tokyo, 188 Japan.
[1] Physics Department, Yamagata University, Yamagata, 990 Japan.
[2] Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai, Ibaraki, 319-11 Japan.

Nuclei far from the stability line is one of the major issues in nuclear physics. Proton-rich unstable nuclei are interesting not only for nuclear physics but also for nuclear astrophysics specifically in the study of explosive hydrogen burning nucleosynthesis.

Direct-like multi-nucleon transfer reactions are very useful in studying unstable nuclei as they provide for new levels not only the excitation energy but also spin-parity assignment. An interesting possible probe is the (^{12}C,^{9}Li) reaction. This reaction transfers three protons, and thus would excite the states of proton-rich nuclei, which cannot be reached by ordinary transfer reactions.

The test experiment was performed using a 100-MeV ^{12}C beam of about 400 nA from the JAERI Tandem accelerator, and enriched $^{24,26}Mg$ targets. The reaction products ^{9}Li were momentum analyzed by a high-resolution magnetic spectrograph ENMA, and detected by an ionization-type focal plane detector backed up by a plastic scintillator for energy and time-of-flight measurement. At the entrance of the spectrograph, a multi-channel plate with a thin carbon foil was set to get a fast start timing for the TOF measurement.

The ΔE-E together with the TOF provided a clear particle identification. Specifically, TOF was found to be quite useful to discriminate the background. First, the two-proton transfer reaction was measured with reasonable cross sections for particle identification purpose. A clear ^{9}Li spectrum from the $^{26}Mg(^{12}C,^{9}Li)^{29}P$ reaction was obtained at 20°; some peaks observed corresponded well to the known low-lying states in ^{29}P. The $^{24}Mg(^{12}C,^{9}Li)^{27}P$ reaction was also tested, and we found some discrete peaks which correspond to possible low-lying states in ^{27}P, which is totally unknown but estimated here from the mirror nucleus ^{27}Mg. The cross sections for them are in a range of a few nb/sr.

Although the cross sections are small, the background is much less than the cross sections, and there is no other problem. Thus, an investigation of nuclear structures of several proton-rich nuclei is being planned. We may first study ^{27}P, which is four neutrons away from the stability line and the structure is totally unknown as mentioned above.

Tandem Accelerator, ENMA

Nuclear Physics

１００Ｓｎに近い原子核のγ線分光の研究

研究代表者　小川　雅生　（東京工大　総合理工学研究科）
研究協力者　土田　英夫　（東京工大　総合理工学研究科）
牧島　章泰　（防衛医科大学校）
石井　哲朗　（原研　基礎研究センター）
石井　三彦　（原研　基礎研究センター）

１．はじめに

２重魔法核である１００Ｓｎに近く、陽子ドリップラインに近い不安定核は殻模型の観点からそのレベル構造は興味深い。特にγ線転移における電磁的性質の実験情報は殻模型の検証に有効である。我々は核の電磁的情報を多面的に得るために総合的な分光測定に力を入れている。ベルリンとコペンハーゲンの両グループにより報告されている最も陽子ドリップラインに近い核は１０２Ｉｎ、１０４Ｓｎである。今回は１０４Ｓｎに中性子を１個および３個加えた１０５、１０７Ｓｎについて報告する。

２．実験方法

１０５、１０７Ｓｎのyrast状態は^{54}Fe（200MeV ^{54}Fe、2pn）^{105}Snおよび^{54}Fe（210MeV ^{56}Fe、2pn）^{107}Sn反応を用いて励起した。我々の総合的なγ線分光の手法は以下の通りである。反応チャンネルの選別には１０個のＳｉ検出器から構成される荷電粒子多重度フィルターSi-Boxを用いた。γ-γ同時計数、γ線角度分布に加えて、核寿命測定にはサブnsの寿命を測定できる最大距離が9.5mmのプランジャーを採用し、γ線のタイプ（Ｅ型またはＭ型）の判別にはLinear Polarimeterを使用した。このPolarimeterは円盤型（７０ϕ×１５t）のＧｅ検出器である。

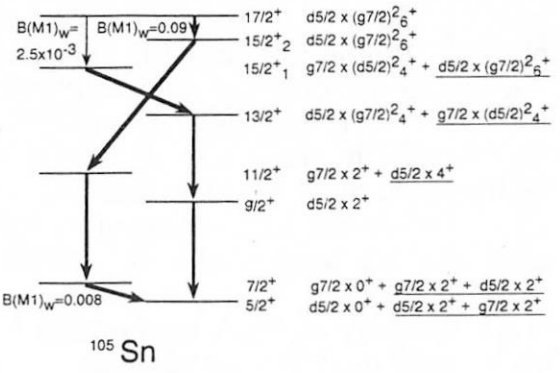
３．結果

１０５、１０７Ｓｎともに$7/2^+$、$17/2^+$状態がアイソマーであり、付表に示す寿命から$7/2^+ \rightarrow 5/2^+$、$17/2^+_1 \rightarrow 15/2^+_1$、$17/2^+ \rightarrow 15/2^+_2$転移のB(M1)が求められた。１０５Ｓｎを例として$17/2^+$状態以下の低エネルギー状態の配位を付図に示す。１０７Ｓｎの場合にはB(M1)の値から$15/2^+_1$状態と$15/2^+_2$状態が入れ替わったものとして理解される。なお、図中のアンダーラインを施した部分は配位の微小成分に相当する。百木・小川の殻模型計算から得られたB(M1)を実験値と比較すると、計算の方がB(M1)を小さく評価している。特に、$7/2^+ \rightarrow 5/2^+$転移はＬ禁止のM1遷移であるが、殻模型計算にはもう少し配位の混ざりが必要かと考えられる。殻模型計算はシィニヨリティーν＝５の場合に全体として実験から得られたレベル構造を再現している。

４．成果の発表

T. Ishii et al., "Nuclear structure of ^{109}Sb" Phys. Rev. C 49, (1994) 2982-2989
A. Makishima et al., "Nuclear structure of the yrast 6^+, 10^+ and 14^- states in Sn-106" Z. Phys. A.349, (1994) 133-142

学会発表
１）土田英夫他、１９９４年秋日本物理学会
２）石井哲朗他、１９９４年秋日本物理学会



図：１０５Ｓｎのレベルスキームと主な配位

Nuclei	States	$T_{1/2}$ [ns]
^{105}Sn	$17/2^+$	0.38 ±0.05
	$7/2^+$	0.33 ±0.08
^{107}Sn	$17/2^+$	0.40 ±0.06
	$7/2^+$	0.9 ±0.2

表：アイソマーの半減期

研究施設と装置名
重イオンタンデム加速器
研究分野
原子核物理

Transition of the Fission Mechanism in the Proton-Induced Fission of ^{238}U around E_x = 14 MeV
核分裂における相転移の研究

Hiroshi Baba[1], Tadashi Saito[1], Naruto Takahashi[1], Akihiko Yokoyama[1],
Ryoichi Kasuga[1], Yukiko Tamiya[1], Teruyuki Hakoda[1], Takakazu Inoue[1], Koichi Takamiya[1], Kazuhiko Mukai[1],
Nobuo Shinohara[2], Yuichiro Nagame[2], Yuichi Hatsukawa[2], and Kazuaki Tsukada[2]
[1]Faculty of Science, Osaka University, [2]JAERI, Tokai Establishment.

1. Introduction

The charge distribution is considered to give valuable information on the fission mechanism since the relaxation of the charge degree of freedom is believed to be very fast and subsequently it directly reflects the scission configuration. Charge distributions of light-ion-induced fission of several actinide nuclei with moderate excitation energies are combined together to form a common systematics [1].

In the present work, we choose the system of ^{238}U plus proton at 17.9 MeV excitation, the system in which symmetric and asymmetric modes coexist in the mass distribution. Thus, we aim to determine precisely the width of charge dispersion and the charge distribution, and investigate their correlation with transition of the fission mechanism by measuring the fission product yields as many as possible.

2. Experimental

We carried out irradiation with a proton beam at R2 course of the JAERI tandem Van de Graaff accelerator. The targets of ^{238}U were prepared by electrodeposition of UO_2 on aluminum foil. For the measurement of products of the half-life shorter than 30 min down to subseconds, we made use of a gas-jet transport system [2] installed at the JAERI tandem facility. The collection efficiency of the gas-jet system was $(22.2 \pm 2.8)\%$ irrespective of the product element.

3. Results and discussion

We combined the present data and the data we obtained previously in an ordinary radiochemical stacked target experiment including chemical separation of antimony, iodine, and rare earth elements. As a result of γ-ray spectrometry and succeeding growth-decay analysis, 148 nuclides were identified and their yields were determined. We can draw the charge dispersion curve for a given mass using the obtained cumulative and independent yields of isobaric multiplets. The dispersion width was determined for 10 mass chains and the resulting widths are plotted versus A in Fig. 1. The solid line represents the weighted mean $\sigma = 1.01 \pm 0.05$. From the result one may conclude that there is no systematic mass dependence among the observed charge dispersion widths and consequently the width is very likely constant.

The width is broader than that known for thermal-neutron and spontaneous fission [3] but is consistent with the dispersion reported in Refs. [4, 5] on energetic fissions including the heavy-ion fission.

Making use of thus deduced dispersion width $\sigma = 1.01$, we obtained the most probable charge Z_p for available isobaric multiplets. The results are plotted versus (secondary) fragment mass in Fig. 2. The Z_p values of light and heavy fragments are found to form two separate lines, whose slopes are practically the same; that is, 0.392 ± 0.005. There is no systematic deviation from the linear lines as observed in thermal-neutron fission.

The most probable charge of a given secondary fragment mass A is written in a general form:

Facilities and Instruments
Tandem Van de Graaff accelerator (Tokai Estab.)

Research Field
Nuclear chemistry

$$Z_{\rm p}(A) = \frac{Z_{\rm C}}{A_{\rm C} - \nu_{\rm pre}}\{A + \nu_{\rm post}(A) - \Delta(A)\}, \quad (1)$$

where $Z_{\rm C}$ and $A_{\rm C}$ are the charge and mass of the compound nucleus, respectively, $\nu_{\rm pre}$ and $\nu_{\rm post}$ respectively represent the numbers of pre- and post-scission neutrons, and Δ gives the charge polarization between the complementary light and heavy fragments. The values of $\nu_{\rm post}$ and Δ are generally functions of A.

We then calculated $\nu_{\rm pre}$ to be 2.0 using the equation in Ref. [1]. The slope thus obtained is 0.3924 as designated in the figure. We extracted the constant terms in $Z_{\rm p}$, 3.8 for light and -1.0 for heavy fragments from Fig. 2 as well. If we adopt $\Delta_{\rm L} = -\Delta_{\rm H} = 1.5$, $\nu^{\rm H}_{\rm post}$ and $\nu^{\rm L}_{\rm post}$ are, respectively, 0.5 and 2.3 irrespective of the fragment mass.

The slope of the A dependence of $Z_{\rm p}$ in the symmetric mode was taken to be the same as that of the asymmetric mode. The constant term of the linear line (dotted line in Fig. 2) was chosen so as to give the most reasonable mass yield curve in the relevant region together with consideration of the two available $Z_{\rm p}$ values. The functional form of thus deduced $Z_{\rm p}$ values indicates that there is no charge polarization in the symmetric region and the total number of post-scission neutrons emitted in the symmetric mode is greater than that of the asymmetric mode by 2.2; it implies that the former requires about 20 MeV more compared to the latter and this brings about decrease of the fragment kinetic energy by a reasonable amount. Thus, we could supply an experimental evidence for the charge distribution systematics of the symmetric mode for the first time though it is still insufficient. We are going to collect further data on the charge characteristics at the other excitation energies and discuss the correlation with the transition of the fission mechanism.

4. Publication

1) R.Kasuga, K.Takamiya, A.Yokoyama, N.Takahashi, H.Baba, K.Tsukada, Y.Hatsukawa, N.Shinohara, Y.Nagame and M.Asai; "Study on proton-induced fission of ^{238}U by Ar-jet transport system", the 38th Symposium on Radiochemistry, Shizuoka, September 26-28, 1994.

References

1) H. Umezawa *et al.*, Nucl. Phys. **A160** (1971) 65.

2) K. Tsukada *et al.*, Radiochim. Acta **51** (1990) 77.

3) E. A. C. Crouch, At. Data and Nucl. Data Tables **19** (1977) 419.

4) M.-C. Duh *et al.*, Nucl. Phys. **A550** (1992) 281.

5) A. C. Pappas and E. Hagebø, J. inorg. Nucl. Chem. **28** (1966) 1769.

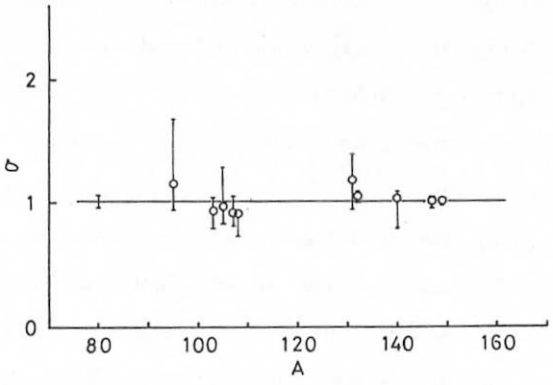


Fig.1. Charge dispersion width deduced by the least squares fit of observed data plotted versus mass number. The solid line gives the weighted mean being 1.01±0.05.

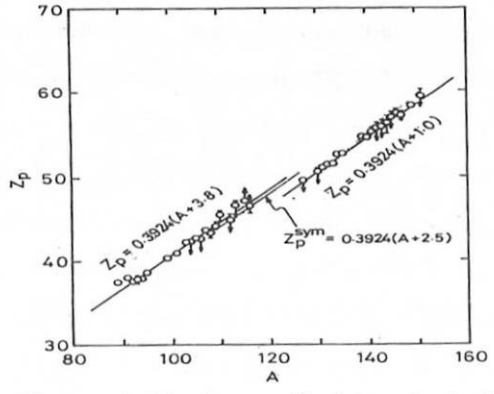


Fig.2. Most probable charges $Z_{\rm p}$ determined with observed yields of isobaric multiplets plotted versus secondary fragment mass. The solid lines were deduced so as to reproduce the observed $Z_{\rm p}$ values, while the dotted line was deduced so as to give the most reasonable mass yield curve in the symmetric mass region.

High-Spin States in ^{148}Tb
^{148}Tbの高スピン状態の研究

Eiji Ideguchi[1], Yasuyuki Gono[2], Siro Mitarai[2], Tsuneyasu Morikawa[2], Atsuko Odahara[2], Masanori Kidera[2], Hideo Tsuchida[2], Masataka Shibata[2], Kosuke Miyazaki[2], Masumi Oshima[3], Yuichi Hatsukawa[3], Shingo Hamada[3], Hideki Iimura[3], Masahiro Shibata[3], Tetsuro Ishii[3], Takeshi Murakami[4], Hideshige Kusakari[5], Masahiko Sugawara[6], Takashi Kishida[1], Kosuke Morita[1], Hidekazu Kumagai[1] and Masayasu Ishihara[1,7]

1. Institute for Physical and Chemical Research (RIKEN) 2. Faculty of Science, Kyushu University, 3.Division of Advanced Fundamental Physics, JAERI, 4. National Institute of Radiological Science, 5. Faculty of Education, Chiba University, 6. Faculty of Natural Science, Chiba Institute of Technology, 7.Faculty of Science, University of Tokyo

1. Introduction

Nuclear isomerisms have various origins such as (1) low transition energies between two neighboring excited states which occur often in nuclei near the closed shells, (2) large spin differences of them, they are called spin-gap isomers and appear typically in odd-odd nuclei, (3) large differences of K-quantum numbers of them, called K-isomers and are found in deformed nuclei and (4) shape differences with high potential barriers, called shape isomers or fission isomers and found in trans-uranium isotopes.

About two decades ago, high-spin isomers which were called yrast traps were predicted theoretically to occur because of the loss of pairing between nucleons in rapidly rotating nuclei. Experimental studies followed immediately after this prediction. Many yrast traps were found in A=150 region by measuring the total energies and multiplicities of gamma-rays. A high-spin isomer of ^{147}Gd was most extensively studied. The excitation energy was determined to be 8.588 MeV by studying a complex decay scheme of the isomer. The half-life were also determined to be 0.51 μs. Its configuration was deduced to be $[\pi h_{11/2}{}^2, \nu f_{7/2} h_{9/2} i_{13/2}]_{49/2^+}$ based on the experimental g-factor. The electric quadrupole moment of this isomer was also measured giving a deformation parameter β to be -0.18 which meant that this state was of an oblate deformation. These characteristics were well reproduced theoretically by the deformed independent particle model (DIPM).

2. Experiments to search for yrast traps

We made experiments to search for very high-spin isomers in this mass region at RIKEN by using recoil ion separator system and heavy ion reactions in inverse kinematics. The high-spin isomers were found in ^{144}Pm and ^{145}Sm which were the isotones of ^{147}Gd. The decay scheme of the isomers were constructed by analyzing γ-γ coincidence data. The extended level structure of ^{145}Sm was studied at the JAERI tandem facility. The isomer of ^{145}Sm turned out to be very similar to that of ^{147}Gd in many facets. The excitation energy and half-life were 8.786 MeV and 0.96 μs. The DIPM analysis shows an abrupt change of the shape for yrast states at this isomer from spherical to oblate shape. Three transitions were found to deexcite the isomer. This is a typical character of the shape isomer. Since these isomers have high-spins while fission isomers so far known are of low-spin, we proposed to call them high-spin shape isomers.

3. Detail study of the level scheme of ^{148}Tb

We extended the detail study of the high-spin isomer mentioned above to the odd-odd nucleus ^{148}Tb. The high-spin states of ^{148}Tb were populated by the ^{141}Pr(^{13}C, 6n)^{148}Tb reaction. The ^{13}C beams of 95, 98, 100 and 108 MeV were provided by the JAERI tandem accelerator. The 6

Facilities and Instruments
Tandem Van de Graaff (Tokai Estab.)

Research Field
Nuclear structure

sets of HPGe and BGOACS of RIKEN were used for the γ-ray detection. An excitation function, γ-ray angular distributions and γ-γ coincidence measurements were carried out. Based on the analyses of these data the level structure of ^{148}Tb was established extending considerably up to the state with a tentative spin 31 and the excitation energy of 11.795 MeV as shown in Fig.1. Before the present study the level scheme of ^{148}Tb was known only up to the 4.9 MeV. The high-spin isomer was reported to exist in ^{148}Tb at the excitation energy of 7.7 MeV without the decay scheme. The excitation energy of this isomer was revised in this work to be 8.620 MeV. The configurations of the states found in this work could be obtained in many cases by considering weak couplings of $\pi h_{11/2}$ and $\nu f_{7/2}$ to those of the neighboring nuclei ^{147}Gd and ^{147}Tb, respectively. The configuration of the isomer was deduced to be $[\pi h_{11/2}{}^2 d_{5/2}{}^{-1},\ \nu f_{7/2} h_{9/2} i_{13/2}]_{27^+}$ based on the DIPM calculation. This nucleus exhibited also the abrupt change of shape at this isomer from spherical to oblate shape.

The level schemes above these isomers were established for ^{145}Sm and ^{148}Tb. The large average moment of inertia was reported for the states above the isomer of ^{147}Gd exceeding the rigid body value of the oblate spheroid. This was interpreted to be an evidence of the loss of pairing. However including all known data above the isomers of the isotones it revealed that the argument of these average moments of inertia was made based on the local trend. and the large moments of inertia may be caused by the local phenomenon of level spacings originated from the residual interactions among the valence nucleons.

4. Publications

1) E.Ideguchi, "High-Spin States in ^{148}Tb", a thesis of Doctor's degree, Kyushu University, April (1995).

2) E.Ideguchi, Y.Gono, S.Mitarai, A.Odahara, M.Kidera, M.Shibata, K.Miyazaki, M.Oshima, T.Morikawa, Y.Hatsukawa, S.Hamada, T.Ishii, H.Iimura and T.Kishida, "High-Spin States in ^{148}Tb", 50th Ann. Meeting of Jap. Phys. Soc. March(1995).

3) E.Ideguchi, Y.Gono, S.Mitarai, T.Morikawa, A.Odahara, M.Kidera, H.Tsuchida, M.Shibata, K.Miyazaki, M.Oshima, Y.Hatsukawa, S.Hamada, T.Ishii, H.Iimura, M.Shibata, T.Murakami, H.Kusakari, M.Sugawara, T.Kishida, K.Morita, H.Kumagai and M.Ishihara, "High-Spin States in ^{148}Tb", to be published in Z.Phys.(1995).

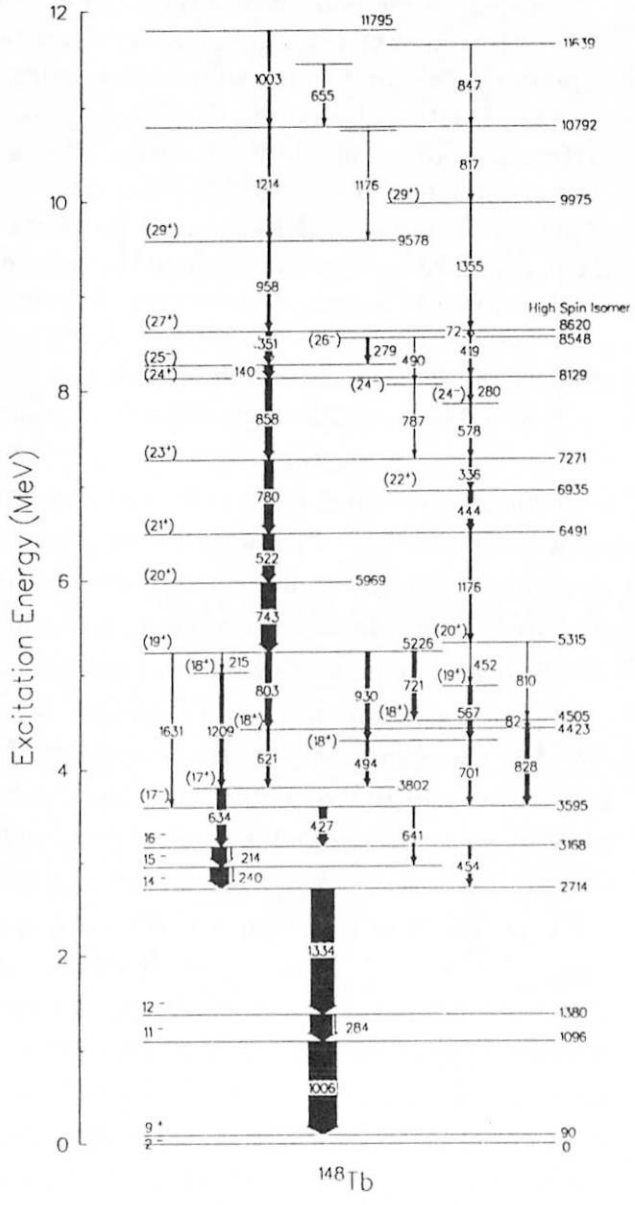


Fig.1 Level scheme of ^{148}Tb

Study of Nuclear Molecular Resonances
原子核の分子共鳴状態の研究

T. Nakashima, T. Sugimitsu, N. Ikeda, T. Okamoto, S. Kojima, S. Teruyama, K. Mizuuchi, H. Fujita[1], Y. Sugiyama[2], Y. Tomita[2], H. Ikezoe[2], K. Ideno[2], Y. Yamanouti[2] and S. Hamada[2]
Faculty of Science, Kyushu University
Daiichi College of Pharmaceutical Sciences[1]
Advanced Science Research Center, JAERI[2]

1. Introduction

During 1994 we performed the following two experiments by using the JAERI tandem accelerator.

(1) The measurement of the differential cross sections for the reaction $^{24}Mg(^{16}O, ^{20}Ne)^{20}Ne$.

(2) The measurement of the m-substate populations of $^{12}C(2_1^+)$ following the inelastic scattering $^{12}C(^{16}O, ^{12}C[2_1^+])^{16}O$ using the γ-ray recoil method.

2. Measurement of m-substate population

We have been studying some resonance-like structures in the $^{12}C(2_1^+)+^{16}O$ channels by measuring m-substate populations of outgoing $^{12}C(2_1^+)$ nuclei following $^{12}C+^{16}O$ inelastic scattering since 1990. The m-substate population was extracted properly from momentum spectrum broadened by γ-ray emission in flight in the ejectile-axis frame. During the last several years of the previous project performed at JAERI, in the ejectile-axis frame We have shown that a resonance spin J can be obtained directly from m-substate angular distributions and that a decay L value is sensitive to the relative intensity between each m-substate cross section .

3. Examination of the reaction $^{24}Mg(^{16}O, ^{20}Ne)^{20}Ne$

In this project we tried to study the resonance phenomena of another systems besides the $^{12}C+^{16}O$ system. We first measured the differential cross sections for the reaction $^{24}Mg(^{16}O, ^{20}Ne)^{20}Ne$ around $\theta_{c.m.} = 90^\circ$ at the energy $E_{lab} = 71.4$ MeV, at which a weak resonance-like structure was observed in the excitation functions obtained with the Kyushu university tandem accelerator previously. However, the cross sections obtained was by far smaller than we expected so that the meaningful angular distributions could not be obtained in this experiment.

4. Examination of the reaction $^{12}C(^{16}O, ^{12}C[2_1^+])^{16}O$

We have performed an additional experiment for the $^{12}C+^{16}O$ system in order to study in more detail the mechanism of resonance. Since this year we have used a new focal-plane detector for the magnetic spectrograph "ENMA" in order to identify heavier elements in combination with the time of flight measurement. However, position sensitivity of the new detector was very bad. Then we could not obtain the data. We will perform the experiment after the repair of the detector.

5. Publications

1) Y. Sugiyama, Y. Tomita, H. Ikezoe, Y. Yamanouchi, K. Ideno, S. Hamada, M. Hijiya, T. Sugimitsu, T. Mukae, K. Nakamoto, K. Utsunomiya, T. Okamoto, S. Mitsuoka, M. Matsuo and H. Fujita, "New approach to spin assignments of intermediate structure in $^{12}C(^{16}O, ^{12}C[2_1^+])^{16}O$", Phys. Rev. C **49** (1994) 3305.

2) H. Fujita, M. Hijiya, T. Mukae, K. Nakamoto, T. Okamoto, S. Kojima, T. Sugimitsu, N. Ikeda, S. Morinobu, Y. Sugiyama, H. Ikezoe, Y. Tomita, K. Ideno, Y. Yamanouchi, S. Hamada, Annual Meeting of Phys. Soc. Jpn. in Yamagata (Oct. 1994).

3) H. Fujita, N. Kato, T. Sugimitsu, Y. Sugiyama, "Coupled channel analysis of $^{19}F+^{12}C$ elastic and inelastic scattering using a cluster-folding interaction", Phys. Rev. C **50** (1994) 2069.

Facilities and Instruments
Tandem Accelerator, ENMA

Research field
Nuclear Physics
Nuclear Molecular Resonances

輝尽性発光帯の重荷電粒子による発光特性の研究

Luminescence Characteristics of Photostimulable Phosphor with Heavy Charged Particles

名大・工　森千鶴夫、鈴木智博、小井土伸吾、瓜谷章
原研・保物　吉田真、高橋史明

C. Mori, T. Suzuki, S. Koido, A. Uritani, *M. Yoshida, *H. Takahashi
School of Engineering, Nagoya University, *Tokai Establishment, JAERI

1. Introduction

Photostimulable phosphor $BaFBr:Eu^{2+}$ is used for bi-dimensional position sensitive detector known as Imaging Plate (IP). The IP can measure extremely low level radioactivity[1], because it has very high sensitivity and can accumulate the images formed by incident radiations. However, because of the accumulating effect, it is usually impossible to identify the type and energy of incident radiations. We proposed the multiple successive reading method for the identification[2]. In this method, the change of PSL (Photo-Stimulated Luminescence) intensity on the number of successive readings depends on the type and energy of incident radiations as shown in fig. 1. This is because the density of latent images (F-centers) formed by incident radiations is different depending on the type and energy of radiations. The ratio of prompt luminescence intensity and latent image intensity also depends on the type and energy of incident radiations[3]. The purpose of this study is obtaining informations to make clear the PSL mechanism and to find new types of phosphor suitable for particular particle, especially heavy charged one by measuring PSL intensity on multiple successive reading for heavy charged particle incidences.

2. Multiple successive reading method

Figure 2 shows the change of PSL intensity as a function of the number of successive readings for O^{6+} 80 MeV, O^{7+} 120 MeV, Ni^{13+} 220 MeV incidences. As shown in fig. 1, PSL intensity rates more rapidly decreases with increasing the stopping power of incident radiations. For heavy ions, however, rapid decrease on successive reading was not observed. It suggests that not only the density of latent images formed by incident radiation but also the depth of the images should be considered.

3. The ratio of latent image intensity to prompt luminescence intensity

When a radiation enters, many electron-hole pairs are formed. A pair has a probability that it recombines and emits prompt luminescence. From the results of multiple successive reading method, the ratio of latent image intensity to prompt luminescence intensity depends on the type and energy of incident radiations as shown in fig. 3 measured using α-rays, β-rays and O^{7+} 120 MeV. The ratio decreases with increasing the stopping power of incident radiations. This is because when the stopping power of an incident radiation is large, it densely generates electron-hole pairs densely and they recombine with large possibility compared with that for low stopping power radiation.

Facilities and Instruments
JAERI TANDEM Accelerator

Research Field
Radiation Measurement

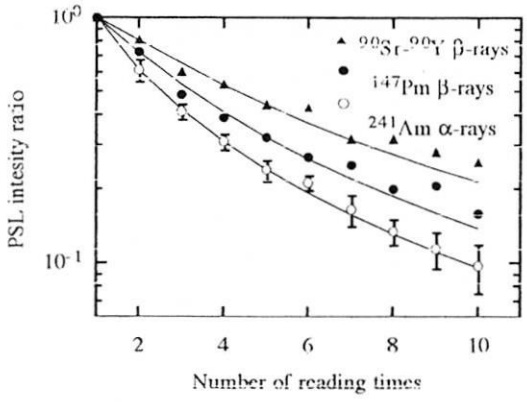


Fig. 1 The multiple successive reading method in the case of α-rays and β-rays

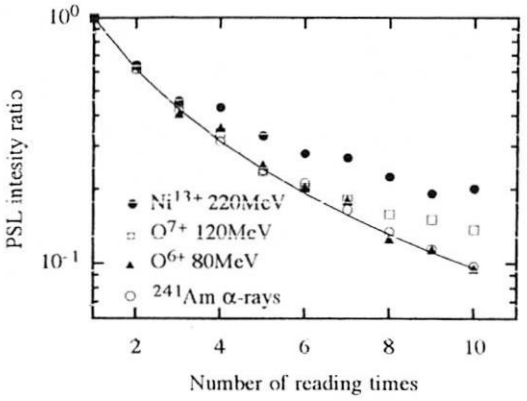


Fig. 2 The multiple successive reading method in the case of α-rays and heavy ions

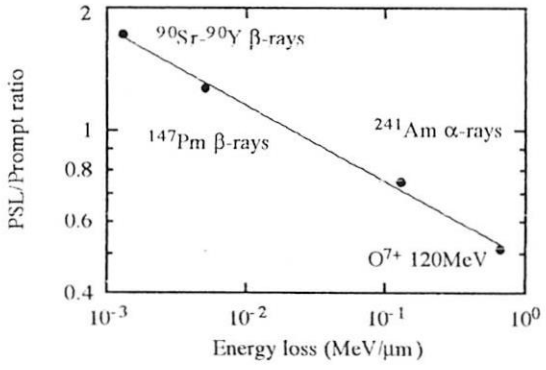


Fig. 3 The ratio of PSL intensity to prompt luminescence intensity

References

1) C. Mori et al. : Nucl. Instr. and Meth., **A339** (1994) 278.

2) C. Mori et al. : ibid., **A353** (1994) 371.

3) T. Suzuki et al. : Houshasen, **21** (1995) 43.

高速陽子－原子衝突による電子捕獲断面積の研究

Electron Capture Differential Cross Sections for 5-MeV Proton-Rare Gas Collisions

東大教養　小牧研一郎、山崎泰規、東俊行、原研　左高正雄、北沢真一、
京都工芸繊維大　川面澄、京大工　今井誠、核融合研　俵博之、東大原総セ　柴田裕実
K. Komaki[1], Y. Yamazaki[1], T. Azuma[1], M. Sataka[2], S. Kitazawa[2],
K. Kawatsura[3], M. Imai[4], H. Tawara[5] and H. Shibata[6]
College of Arts and Sciences, University of Tokyo[1],
Japan Atomic Energy Research Institute[2], Kyoto Institute of Technology[3],
Kyoto University[4], National Institute for Fusion Science[5] and
RCNST, University of Tokyo[6]

１．研究目的

我々はこれまで、高速重イオンと固体、気体標的の衝突により０°方向に放出された電子のエネルギースペクトルの測定により、リュードベリ電子の角運動量分布およびその時間発展、２体衝突電子収量の入射荷電依存性などを研究してきた。v_e、v_pを放出電子、入射イオンの速度として、０°方向の電子スペクトルには、$v_e \sim 2v_p$に２体衝突電子のピークが現れるほかに、$v_e = v_p$にはカスプ電子が鋭いピークをもつ。カスプ電子はイオンの低い連続状態にあり、イオン－原子衝突ではＥＬＣ（連続状態への電子損失）、ＥＣＣ(連続状態への電子捕獲)などの過程で生じるとされている。一方リュードベリ電子はイオンの浅い束縛準位にあり、オージェ過程やコスター=クロニヒ 過程による自動電離や外部電場による電場電離過程などでカスプの近くのエネルギーで放出される。

本課題では、高速イオン－原子衝突により、電子捕獲、電子損失したイオンの荷電状態と、散乱角の関係を調べること、更にイオンの荷電・散乱角と電子スペクトルの相関を調べることを目的とし、本年度はイオン－原子衝突における電子捕過程の微分獲断面積の測定を進めた。

電子捕獲過程には標的電子の内、入射イオンとの相対速度の小さい（$v_p \sim v_e$）ものが大きく寄与することが知られている。イオンの速度v_pが標的原子の電子の軌道速度v_eよりも大きくなると、電子捕獲の確率は急速に($\propto v_p^{-12}$)減少する。高エネルギー領域ではこのようなシングルステップ過程に加えて、Ｔｈｏｍａｓ過程のような２ステップの過程が寄与するようになる。この過程では図１のように、入射イオンにより～π／３散乱された後、標的の原子核で～－π／３散乱された電子はイオンとほぼ等速となり、捕獲の確率が上がる。最初の衝突によりイオンはわずかに散乱され、電子を捕獲したイオンの角分布にトーマスピークをつくる。トーマスピークの現れる散乱角はエネルギーや標的によらず、$\theta_T \sim (m_e/m_p)\sin(\pi/3) = 0.47$ｍｒａｄである。一方、シングルステップ捕獲したイオンの角分布は電子の初期運動量分布を反映したv_e/v_p程度の幅をもつ。

本研究では、～ＭｅＶ陽子と各種希ガス原子との衝突による電子捕獲過程を調べ、その微分断面積を測定する。本稿では、実験装置の開発と、予備的な測定の結果について報告する。

２．実験装置

図２に測定系の配置を示す。原研東海研究所のタンデム加速器により、H_3^+イオンを１５ＭｅＶに加速後、炭素膜により分子イオンを解離させ、５ＭｅＶ陽子ビーム得た。ビームは重イオン第２標的室に導かれ、４極スリットでコリ

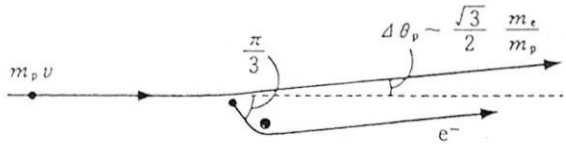


図１　トーマス過程の模式図

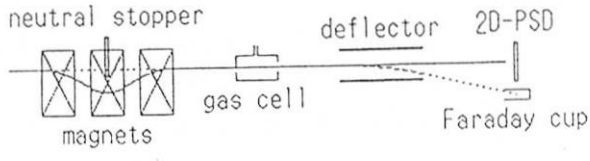


図２測定装置の配置

タンデム加速器、原子物理

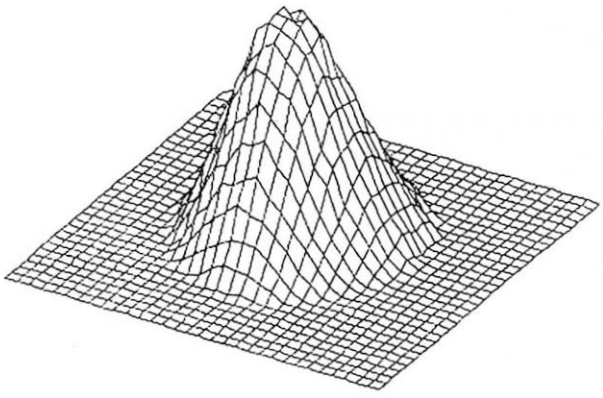


図３　Ｈｅ標的の場合のH^0の角度分布

メートした後、標的気体を差動排気で閉じ込めたガスセルを通過し、静電偏向型の荷電分析器によりH^+とH^0に分離し、それぞれ、ファラデーカップと２次元位置敏感半導体検出器（２Ｄ－ＰＳＤ）で検出した。このエネルギー領域では、電子捕獲の確率は極めて小さいので、H^0は１個ずつその散乱角を計り、同時にH^+は電流で測定することが必要である。標的から２Ｄ－ＰＳＤまでの距離は５ｍで、２２ｍｍ□の２Ｄ－ＰＳＤにより散乱角±２．２ｍｒａｄまでのH^0が検出される。

電子捕獲の微分断面積を得るには、H^0の角度分布とともに、入射ビームの角度分布を知る必要がある。入射陽子ビームはそのままでは、２Ｄ－ＰＳＤで測定するには強度が高すぎるため、加速後のビームにＡｌフォイルを挿入して散乱させ、微弱ビームとした後標的室に導き、同じコリメーション条件で２Ｄ－ＰＳＤによりその角度分布を測定する。

また、スリット散乱や残留気体との衝突によって生じ、入射ビームに混入した微量のH^0が大きなノイズ源となるため、スリットとガスセルとの間に電磁石３台を用いた入射荷電選別器を作製、設置した。

３．結果

図３はＨｅ標的の場合のH^0の角度分布を鳥瞰図表示したものである。これを、Ｎｅ，Ａｒの結果と共に電子捕獲の微分断面積ｄσ／ｄΩに変換し、散乱角の関数として表すと図４のようになる。標的ガス濃度の絶対較正ができていないので縦軸は相対値であり、散乱角０で規格化してある。

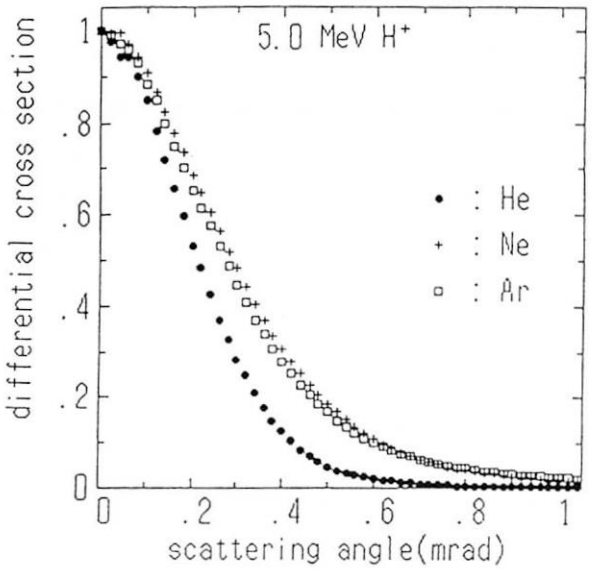


図４　電子捕獲微分断面積

Ｈｅ，Ｎｅ，Ａｒ標的の場合の角度分布の幅（ＨＷＨＭ）はそれぞれ、０．２２，０．２９、０．２７ｍｒａｄとなったが、今回の測定では入射ビームの幅は測定されていないので、実際の角度幅ははるかに小さいものと考えられる。Ｎｅに比べ、Ａｒの幅が狭いのは、Ａｒの場合軌道速度の小さいＬ殻電子が捕獲に寄与することを反映している。今回の測定ではトーマスピークらしきものは見られなかった。

Ｈｅ，Ｎｅ，Ａｒに対する全捕獲断面積の相対値は、１：２６０：８４０程度となった。収集されたデータによると、全断面積は、それぞれ、6.40×10^{-25}，1.34×10^{-22}，$3.09\times10^{-22}\,cm^2$、その比は１：２０９：４８３である。今回の結果では概ね正しい相対値が得られたものと考えられる。

Response of Silicon Surface Barrier Detector to Heavy Ions
重イオンに対する半導体検出器の応答

I. Kanno, S. Kanazawa, K. Nishio, M. Miyoshi,
T. Inbe, I. Kimura and H. Takada*, S. Meigo*
Department of Nuclear Engineering, Kyoto University
*Tokai Establishment, JAERI

1. Introduction

Silicon surface barrier detectors (SSBDs) are one of the mostly employed charged particle detectors in the nuclear physics and material science experiments. Although the SSBDs have unfavorite properties such as pulse height defect in energy response and plasma delay in timing response, they are employed in a widely ranged experimental fields, being covered those characteristics with empirical formulae.

The pulse height defect and the plasma delay have the common causes of the phenomena. The plasma column, which is created by an incident charged particle and consists of dense electron-hole pairs, and its dielectric property are the causes of the unfavorite responses in the SSBDs. The authors have been studying the energy and the timing responses of the SSBDs experimentally and theoretically. Models of formation and erosion of the plasma column and the resistivity dependence of the plasma delay were reported elsewhere.

Recently, identifying incident charged particles is becoming a theme of interest. As a method of the particle identification, we tried to utilize the rise time of the output pulse. We observed two values of the rise time with the same incident energy, which phenomenon was not reported anywhere.

2. Experimentals

Bromine-79 ions were accelerated and scattered by a gold target foil of $100\mu g/cm^2$ in thickness. The scattered ^{79}Br and recoil ^{197}Au ions were extracted into the flight path of 105cm in length with the angle of 45 degrees. The incident energies of ^{79}Br and ^{197}Au were 81MeV and 40MeV, respectively.

The SSBDs with resistivities of 362Ωcm, 2.1kΩcm and 67kΩcm, products of ORTEC, were set at the end of the flight path.

The energy and the rise time of incident charged particles were measured by 2-dimensional pulse height analyser with changing applied bias voltage. Examples of obtained data are shown in Fig.1. The applied bias voltages in Fig.1 are 1V, 4V and 6.3V from the top of the figures. The time per channel was 25ns.

3. Discussions

The most interesting point in Fig.1 is two rise times with the same incident energy. The rise time of both ^{79}Br and ^{197}Au ions were almost the same when the bias voltage was low enough. The rise time of the ^{79}Br ions, which electron-hole density of the plasma column was less than the one of ^{197}Au, had two values when the bias voltage increased. With higher bias voltage, the rise time of ^{79}Br ions became shorter and had single value. The rise time

Facilities and Instruments
Tandem Accelerator (Tokai Estab.)

Research Field
Nuclear Instruments, Radiation Effects

of ^{197}Au ions had two values with a little higher bias voltage (it is not shown in Fig.1).

The attracting electric force of electrons and holes to the positive and negative electrodes were too weak. The plasma column compressing force was also weak but effective. The electrons and holes moved slowly after the plasma column erosion started. With a higher bias voltage, the attracting force became much effective and the rise time decreased. The reason the rise time had two values are not definitively understood, however, we think that the fluctuation of the electron-hole density of the plasma columns, made by the charged particles with 'the same energy', might be the answer.

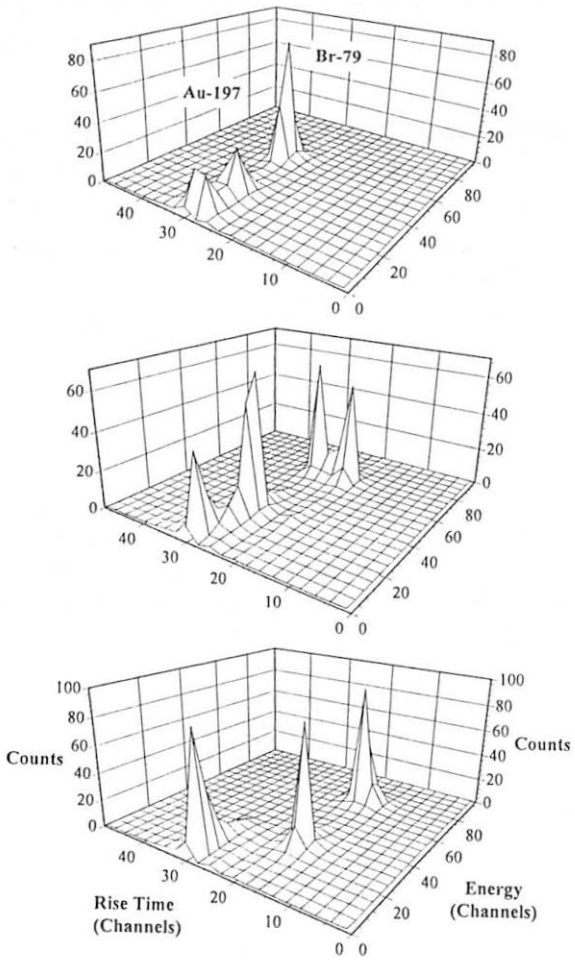


Fig. 1 Energy-rise time measurements of ^{79}Br and ^{197}Au ions.

4. Publications

1) I. Kanno, T. Inbe, S. Kanazawa and I. Kimura, "Improved model of plasma column erosion in a silicon surface barrier detector", Rev. Sci. Instrum., **65** (1994) 3040.

2) I. Kanno, "Electric field strength in a silicon surface barrier detector with the presense of a dielectric plasma column", Nucl. Instrum. and Meth., **A353** (1994) 93.

Electrical and Structural Properties of Li-ion Irradiated β-LiAl

LiAlの電気的性質へのLi等の重イオン照射効果

K.Kuriyama[1], Takashi Kato[1], M.Yahagi[2], S.Sugai[3] and Y.Maeta[3]

[1] *College of Engineering and Research Center of Ion Beam Technology, Hosei University, Koganei, Tokyo 184, Japan*

[2] *Department of Radioisotopes and Materials Science and Engineering, JAERI, Tokai, Ibaraki 319-11, Japan*

[3] *Faculty of Engineering, Aomori University, Aomori 030, Japan*

1. INTRODUCTION

LiAl alloy is an useful material for solid-blankets of nuclear fusion and the suitable anode materials. The fast mixed conductor β-LiAl, which has been characterized as a semimetallic intermetallic compound, yet there is very fast motion of the Li atoms. The β-LiAl compound [NaTl structure; space group $Fd3m$ (O^7_h)] is composed of two interpenetrating sublattices, each forming a diamond lattice. We have also determined the concentrations of the free V_{Li}, free Li_{Al} defects, and V_{Li}-Li_{Al} complex defects in β-LiAl. On the other hand, heat-capacity and "positive" Hall-coefficient anomalies relating to an abrupt change in the resistivity at 95 K have been observed near the Li-deficient phase boundary. The anomalous behavior is closely correlated with the lower temperature ordering or clustering of Li vacancies.

In this report, we report that the relation between the lithium vacancy ordering and the lithium-ion irradiation in β-LiAl with three different Li contents.

2. RESULTS AND DISCUSSION

Samples were prepared by a resistance furnace melting of 99.9% pure lithium and 99.999 % pure aluminum. The details of sample preparation have been previously described. Li-ion irradiations were performed by a tandem accelerator at JAERI. 60 MeV-$^7Li^{3+}$ ions were used in this study. The projected range of $^7Li^{3+}$ evaluated using TRIM was 0.56 mm. The dimension of samples is about 5 x 5 x 1.5 mm^3. The electrical resistivity before and after Li-ion-irradiations was measured in a helium-cryostat using the van der Pauw method. The specimen during ion-irradiation was kept below about 40 K, which is below the Li-vacancy ordering temperature.

Figure 1 shows temperature dependencies of resistivity of β-LiAl before and after Li-ion irradiation. The Li doses are 1.2 x 10^{15} cm^{-2} for a specimen with C_{Li}=50.0 at.% (specimen No.1; Fig.1(a)), 8.0 x 10^{15} cm^{-2} for C_{Li}=49.5 at.% (No.2;Fig.1(b)), and 3.1 x 10^{15} cm^{-2} for C_{Li}=48.0 at.% (No.3;Fig.1(c)), respectively. Before the irradiation, abrupt changes in the resistivity were observed at around 80 K for the specimen No.1, around 75 K for the specimen No.2, and around 95 K for specimens No.3, respectively. These anomalous behaviors have been associated with the lower temperature ordering of Li vacancies. In specimen No.1 after the irradiation, the resistivity shows a tendency to increase at a temperature range below the ordering temperature (see closed circles in Fig.1(a)). This behavior is interpreted as the destruction of the ordered arrangement of Li vacancies due to the Li-ion irradiation, suggesting the weak V_{Li}-V_{Li} interaction based on the long-range ordering of V_{Li}. On the other hand, in the specimen with C_{Li}=49.5 at %, the ordered structure of V_{Li} is not completly destoroyed by the Li-ion dose used here. Specimens with lower C_{Li} show a slight increase in the resistivity after the irradiation, remaining the ordered arrangement of V_{Li}. In particular, the increase in the resistivity was observed to room temperature in a specimen with C_{Li}=48.0 at % corresponding to the deficient β-phase boundary. The phase boundary contains a large number of V_{Li}, suggesting the ordered structure of V_{Li} with a relatively

Facilities and Instruments
Tandem Low temperature irradiation chamber

Research field
Solid State Physics

strong V_{Li}-V_{Li} interaction. Indeed, the neutron diffraction study showed the body centered tetragonal unit cell of the ordered vacancy structure embedded in six face centered cubic unit cells for the NaTl structure of β-LiAl below 97 K in a specimen with C_{Li}=48.6 at %.

In addition to the modification of the ordered arrangement of V_{Li} due to the Li-ion irradiation, the radiation defects were introduced by the irradiation. The residual resistivity increases after the irradiation. The increases in the resistivity are observed at temperature ranges to around 150 K for the specimen with C_{Li}=50 at. %, to around 200 K for the specimen with C_{Li}=49.5 at. %, and to around 300 K for the specimen with C_{Li}=48.0 at. %, respectively. The increase in the resistivity would not arise from the creation of Li_{Al} and the destroy of the V_{Li}-Li_{Al} complex defects. The former antisite defect would cause the increase in the resistivity, since the Li atoms (valency 1) on the Al site (valency 3) must be much more effective as a scatter than a vacancy on the Li site. Furthermore, the Li_{Al} defect can be existed stably at room temperature in β-LiAl and the resistivity recovers completely by the annealing at room temperature. Therefore, the Li_{Al} antisite defect as an origin of the resistivity increase is eliminated. On the other hand, the destroy of the V_{Li}-Li_{Al} complex defect would occur the decrease in the resistivity as observed in neutron irradiated β-^{6}LiAl. Therefore, we suggest that the increase in the resistivity after the Li-ion irradiation arises from the Frenkel type defect consisting of a lithium interstitial and lithium vacancy pair, since the nuclear magnetic resonance linewidth studies gave values of 0.15±0.02 eV and 0.12±0.04 eV for the activation energy of Li diffusion in near-stoichiometric β-LiAl. Therefore, it is expected that the Li atoms in β-LiAl can be move easily through the motion of Li vacancies at room temperature, leading to the annihilation of the Frenkel type defect due to the room temperature annealing. On the other hand, the Frenkel type defect of an aluminum interstitial and aluminum vacancy pair would not be introduced since the Al atom at an interstitial site cannot be move easily at room temperature. The resistivities after the annealing were coincident with those before the irradiation.

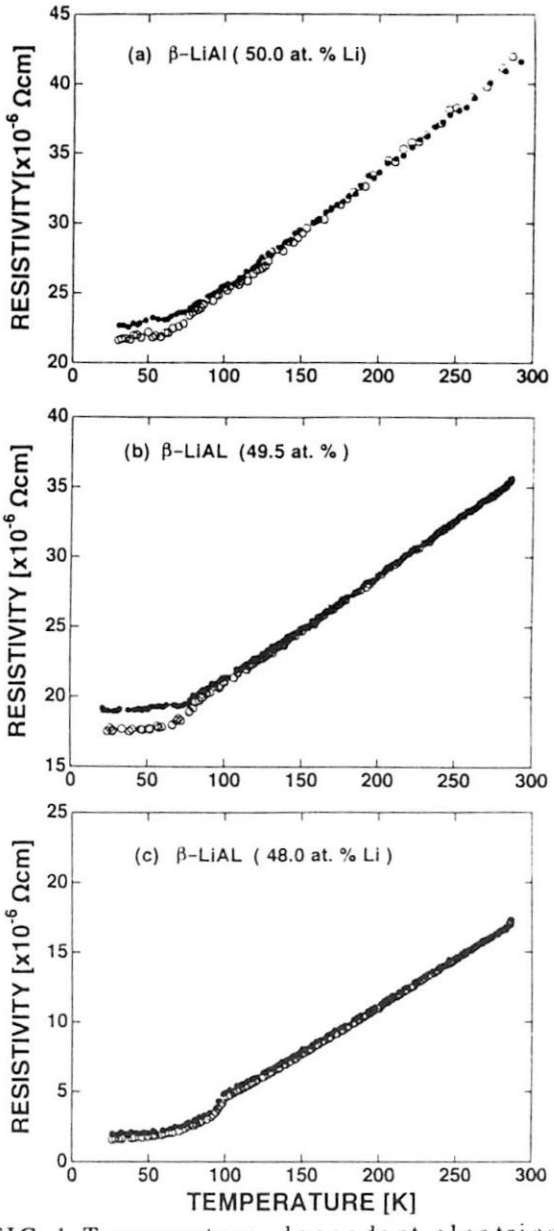


FIG. 1 Temperature-dependent electrical resistivities for various composition of β-LiAl. The open circles and closed circles represent the data before and after Li-ion irradiation, respectively.

3. Publications

1) H.Sugai, M.Tanase, M. yahagi, T. Ashida, H. Hamanaka, K. Kuriyama, and K. Iwamura, "Defect structure in neutron-irradiated β-^{6}LiAl and β-^{7}LiAl: Electrical resistivity and Li diffusion", Phys. Rev. B 52 (1 August 1995 issue).

2) K. Kuriyama, Takashi Kato, Tomoharu Kato, H. Sugai, H.Maeta, and M. Yahagi,"Radiation effects on Li-vacancy ordering in β-LiAl", Phys. Rev. B 52 (1 August 1995 issue).

Study of radation damage of enviromental device materials

耐環境強化素子材料の放射線損傷の研究

Kazutoshi Ohashi[1], Katsuji Haruna[1], Hiroshi Maeta[2]

[1] Faculty of Engineering of Tamagawa University

[2] JAERI

1. Introduction

In nuclear fusion furnace and space technology, device materials are located under severe circumstances of radiation and heat cycles and so on. So, it is essential to develop materials(electric circuit device materials and electrical insulators) to be fit for these hard circumstances. We study the radiation effects and the radiation damage mechanism on circuit device materials and components of superconductors in these materials.

We irradiate heavy(or light) ions the circuit devices(C, InP, GaP, Si, Ge), electrical insulators (SiC, BN, MgO) and dielectrics. Then, we research the irradiation effects , the mechanisms of defect generation and defect recovery. Defect structure of these materials isinvestigated by electrical measurement and X-ray diffraction. Further, we make clear theoretically the mechanism of the radiation damage. We are mainly studying the synthetic single crystal diamond irradiated by heavy ion. We have already reported the result of it's X-ray diffraction last year. This time, we report the irradiation effect on the electrical characteristic of the B-doped diamond.

2. Results and discussion

Diamond has very attractive properties as follows. ① very high heat conductivity ② extreme thermal and chemical stability ③ extremely large energy gap. These show diamond best fit for high temperature semiconductor devices. But there is no n-type diamond and only p-type diamond. This disturbs to apply it to electronic devices widely.

We are intend to do basic study for making n-type diamond by the heavy ion irradiation of tandem accelerator. Fig. 1 shows the temperature dependence of electrical conductivity for B-doped diamond.

From this figure, there are three stages of electrical transport mechanism. These are expressed as follows.

$$\sigma = \sigma_1 exp(\frac{-E_1}{kT}) + \sigma_2 exp(\frac{-E_2}{kT}) + \sigma_3 exp(\frac{-E_3}{kT})$$

Fig. 2 shows the irradiation effect on the conductivity of B-doped diamond. This figure tells that conductivity of the low temperature range increases. Moreover, this conductivity increase extends toward to high temperatures. The analysis of this phenomena is now processing.

Facilities and Instruments

Tandem Accelerator(Tokai)

Research Field

Irradiation effect

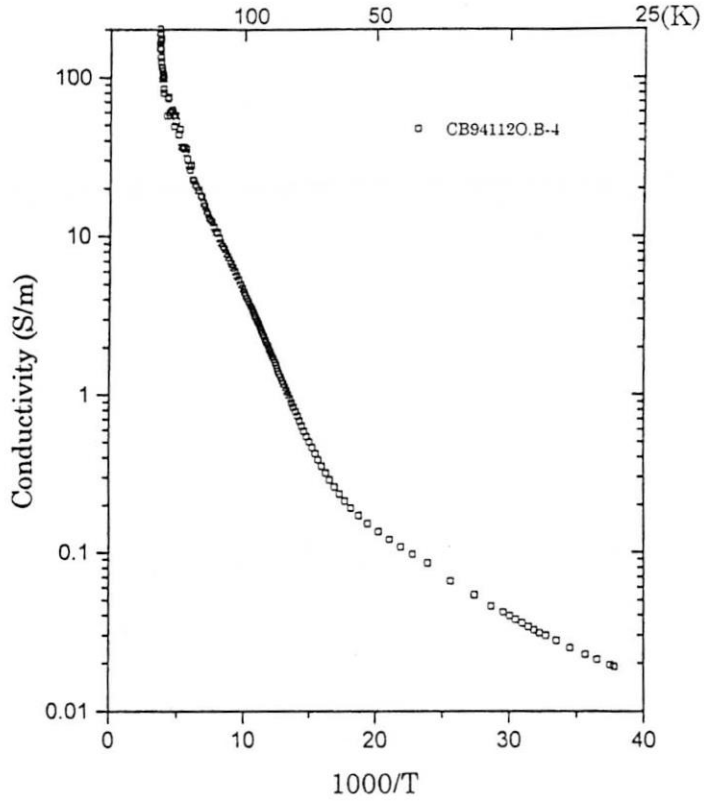


Fig. 1 Temperature dependence of B-doped diamond's conductivity before irradiation

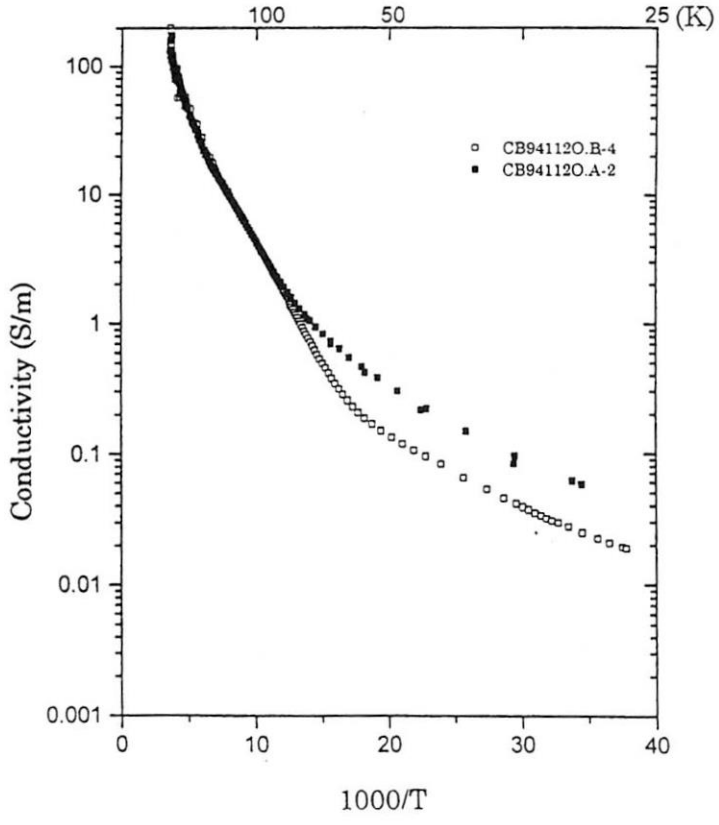


Fig. 2 Temperature dependence of B-doped diamond's conductivity before and after irradiation
(Solid rectangular: conductivity of B-doped diamond after irradiation)

高エネルギー銅イオンによる合成石英ガラスの照射損傷

Radiation Damages in Synthesized Silica Glasses Induced by High Energy Cu Ions Irradiation

S.Nasu[1],S.Oonishi[1],K.Nishiwaki[1],R.Fujimori[1],H.Nanto[1],R.Yamamoto[1]
T.Yamaki[2],T.Nakazawa[2], and K.Noda[2]
[1]Kanazawa Institute of Technology,7-1 Ohgigaoka Nonoichi, Ishikawa, 921 Japan
[2]Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai, Ibaraki, 319-11 Japan

1.Introduction

Silica glasses have been used for the transmissive and reflective optical materials, the envelops of the special lamps, the high temperature furnace materials for semiconductors, the cores and the claddings of glass fiber waveguides, and the gate, field, and passivation layers of silicon based metal-oxide-semiconductor devices. In many these applications, resistance to ultraviolet lights, x-rays, γ -rays, and particle radiations is required. In the light of the above background, Cu^{+11} ions with 180 MeV were irradiated into synthetic silica glasses of SK1310 (type IV) in attempt to bring about radiation damages at near surfaces of these silica glasses, and optical defects in each type of silica glasses were studied by means of OA and PL measurements at room temperature (RT) after Cu^{+11} ions irradiation.

2. Experimental

Commercially available synthetic silica glasses, SK1310 (type IV、 OH content : below 5 wppm) were used as samples. These samples were irradiated at RT with 180 MeV Cu^{+11} ions at a fluence of 1.1×10^{15} ions/cm^2 using the TANDEM 20MV tandem accelerator in JAERI, Tokai. The nominal irradiation fluences were determined by charge integration. Temperature of the sample holder was not monitored during irradiation.

All optical measurements were made at RT. The OA spectra in the visible and ultraviolet region (6.2～1.5 eV) were obtained with a Hitachi U-3300 double beam spectrophotometer. The continuous wave PL and PL excitation(PLE) spectra were obtained with a Hitachi F-3010 fluorescence spectrophotometer.

3. Results and Discussion

Before irradiation, any OA peaks were not observed in the wavelength range of 6.2 eV and 1.5 eV After irradiation, a relatively strong OA peak at 5.1 eV was clearly observed on the tail of stronger OA above 6.2 eV and a weak OA shoulder around 5.8 eV, which seem to be due to the 7.6 eV and the E' center respectively, as shown in Fig. 1. Figure 2 shows typical example of the continuous

Facilities and Instruments
JAERI 20MV Tandem Accelarator

Research Field
Ceramics, Radiation Damages

wave PL spectra of SK1300 excited by 5.1 eV light and the PLE spectra monitored at 4.3 eV and at 2.7 eV, respectively. A large PL peak at 4.3 eV and a small one at 2.7 eV were clearly observed, and the maxima of 4.3 and 2.7 eV PLE have the same peak energy, indicating that the PL bands at 4.3 eV and at 2.7 eV are due to the same defect center, that is, the same oxygen vacancy. It is known that the $B_2\alpha$ band is intrinsically observed in extrinsic oxygen deficient silica glasses with the weak and strong OA around 5.1 eV and 7.6eV, and the strong and weak PL around 4.3 eV and 2.7 eV[1～8]. Therefore, the OA peak at 5.1 eV and the PL peaks at 4.3 eV and 2.7 eV obtained in this study can be attributed to the $B_2\alpha$ band due to the oxygen vacancy (≡Si−Si≡).

4. References

[1] H.Nagasawa, Y.Hoshi and Y.Ohki, Jpn.J.Appl.Phys. 26 (1987) L554.

[2] H.Imai, K.Arai, H.Imagawa, H.Hosono and Y.Abe, Phys.Rev. B38 (1988) 12772.

[3] R.Tohmon, H.Mizuno, Y.Ohki, K.Sasagane, K.Nagasawa and H.Hama ,Phys.Rev. B39 (1989) 1337.

[4] R.Tohmon, Y.Shimogaichi, H.Mizuno, Y.Ohki, K.Nagasawa and Y.Hama, Phys.Rev.Lett. 62 (1989) 1388.

[5] H.Nishikawa,R.Nakamura, R.Tohmon, Y.Ohki, Y.Sakurai, K.Nagasawa and Y.Hama, Phys.Rev. B41 (1990) 7828.

[6] H.Nishikawa, T.Shiroyama, R. Nakamura, Y.Ohki, K.Nagasawa and Y.Hama, Phys.Rev. B45 (1992) 586.

[7] K.Awazu, H.Hosono and H.Kawazoe, SPIE 2044 (1993) 78.

[8] Y.Sakurai, K.Nagasawa, H.Nishikawa and Y.Ohki, J.Appl.Phys. 75 (1994)

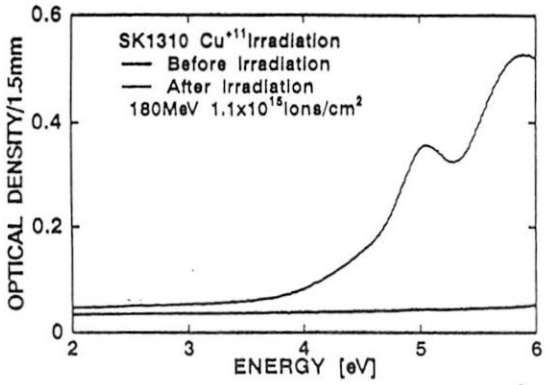


Fig.1 OA spectra of SK1310 before and after 180MeV Cu ions irradiation.

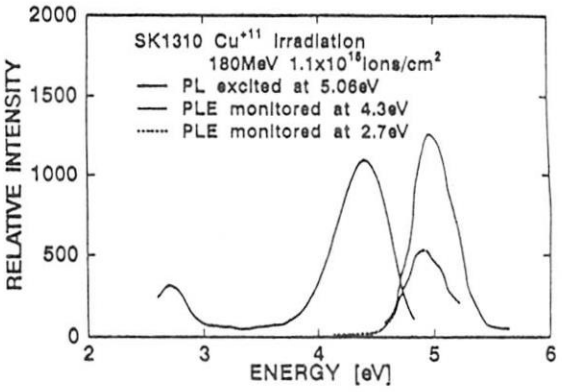


Fig.2 Continuous wave PL spectra excited by 5.1eV light and the PLE spectra monitored at 4.3 eV and at 2.7 eV after irradiation for SK1310.

Study of Reactions *in vivo* Using Ion-beam Irradiation. Irradiation of Ions on Animal Red-blood Cells
イオンビーム照射を用いた生体内反応の研究：動物赤血球へのイオン照射

Harumichi Kobashi, Makoto Takoi, Katsuhiko Adachi,*
Takashi Fujimura,* Hideki Omichi,* Hiroshi Watanabe,* and
Mamoru Tamura**

Department of Chemistry, Gunma University,
**Department of Materials Deveolpment and Biotech. Lab., Takasaki, JAERI, and*
***Institute of Electrolicity, Hokkaido University*

はじめに

我々はこれまで，生体内反応を直接観測する目的で，ウサギから採取した血液に低ＬＥＴのγ線を照射して生じる変化を，照射中および照射後に光学計測によって観察する研究を行ってきた。単離されたオキシヘモグロビン（HbO_2）の均一な透明溶液をγ線照射すると，酸化されて酸素運搬能力のないメトヘモグロビン（MetHb）を生成することが知られているが，赤血球浮遊液に対してγ線を照射した場合にも，細胞内においてHbO_2 が MetHb となることを観測している。[1] 更に，イオンビーム照射によっても，細胞内で同様の化学変化が起こることを観測した。[2,3]

今回は，数種のイオンビームのエネルギー，電流密度，照射時間を変化させて，ウサギ赤血球に照射した場合を検討した。ここでは，主にHe^{2+} イオン照射の結果を報告する。

実験

試料：新鮮なウサギの血液に，１％ヘパリン含有リン酸緩衝溶液（pH 7.3）を加え，2500 rpm，５分間，２０℃で遠心分離を行った後，下層の赤血球液のみを残し，上層の成分を除去した。同様の操作を更に２回繰り返し，得られた濃厚赤血球浮遊液のHbO_2 濃度を 0.1 g/ml に調製した後，0.01 ml を石英ガラス板に約１cm^2 の面積で，約 0.06 mm の厚さに塗布したものを照射用試料とした。

照射：イオンビーム照射はＡＶＦサイクロトロンの垂直ビームラインに設置した種子照射装置を用いて，He^{2+} イオンをＨｅ気流中で照射した。照射条件は 20, 50, 100 MeV で，各々ビーム電流値10^{-6}～10 nA，照射時間１～３分で行った。

分光測定装置：光学計測には，ユニソクＵＳＰ４１０分光光度計を使用した。光検出は高感度フォトマル（浜松ホトニクスＲ２９４９）によるフォトンカウンティング法を用いた。照射した石英ガラス板塗布試料を緩衝溶液 1.2 ml で１cm 角の石英あるいはプラスチックセル内に溶かし出したものについて，同様の非照射試料を参照とした差スペクトルを測定した。

結果

赤血球試料を 20 MeV の He^{2+} イオンビームで照射した後のスペクトルを Fig. 1 に示す。各々，照射時間１分でビーム電流値を変化させた場合の差スペクトルである。それぞれ，He^{2+} の吸収ピーク 576 nm の減少に対応した MetHb による 630 nm 近辺の吸収ピークの増加が認められる。長時間放置後には溶血によって 700～850 nm のレベルが大きく下がって来ることが観測される。Fig. 1 ではそれが観測されていないので，この時点で溶血はほとんど起こっていないことを示している。エネルギーの大きな 50, 100 MeV のビーム照射の場合にも，Fig. 1 に示した 20 MeV の場合とほとんど同様の

Facilities
AVF cyclotron (Takasaki Estab.)

Research Field
Biotechnology

スペクトル変化を示した。

HbO_2 や MetHb の主要波長に於ける吸収の増減を知るために，等吸収点（588, 520 nm）を基準にして測った値を用いた。それによって、ビーム電流値が 10^{-6}〜10 nAへと増加するにしたがって，HbO_2 の減少量および MetHb の増加量が大きくなる傾向が認められた。

Fig. 2 は 20 MeV の He^{2+} イオン照射の場合に，HbO_2 から MetHb への転換率を示したものである。その値は，Fig. 2 に示すように 1 以下であった。照射時間 1 分および 3 分の場合共にビーム電流値の増加と共に転換率が減少し，照射時間 3 分の方が 1 分よりも大きく減少する傾向にある。この傾向は，50, 100 MeV の He^{2+} イオン照射後についても同様であった。即ち，この範囲のエネルギー領域では，反応効率に対してエネルギーの大小はあまり大きな差異を示さずに，その値が 1 以下になることが分かった。

我々は別に，ウサギから採取した血液に低ＬＥＴのγ線を照射したところ，低線量ではHbO_2 1 分子から MetHb 1分子が生成されるのを確認している。従って，今回の結果は，イオンビーム照射の特徴が出ているものと考えられる。おそらく，高ＬＥＴのイオン照射によって，細胞内で局所的に高密度で生成した酸化生成物などが，一端生成した MetHb あるいはその前駆体である反応中間体に更に作用することで，MetHb あるいは中間体が MetHb を生成せずに他の物質に変化することを示すものと考えられる。

Publications and References

1) Katsuhiko Adachi, Takashi Fujimura, Hideki Omichi, Hiroshi Watanabe, Masashi Fukawa, Makoto Takoi, Harumichi Kobashi, and Mamoru Tamura; "Gamma-ray and Ion-beam Irradiation Effect on Animal Red-blood Cells", Abstr. No. 2010, 37th Symposium on Radiation Chemistry, Sapporo, September 1994, p.129-130.
2) Katsuhiko Adachi, Takashi Fujimura, Hideki Omichi, Hiroshi Watanabe, Masashi Fukawa, Makoto Takoi, Harumichi Kobashi, and Mamoru Tamura; "Ion Irradiation Effect on Animal Red Blood Cells", Abstr. No. 1-B-28, 37th Meeting of the Japan Radiation Research Society, Hiroshima, October 1994, p.142.
3) Katsuhiko Adachi, Takashi Fujimura, Hiroshi Watanabe, Hideki Omichi, Masashi Fukawa, Harumichi Kobashi, and Mamoru Tamura; "Effect of Ion Beam Irradiation on Rabbit Red Blood Cells", TIARA Annual Report 1993, 3, 56-57 (1994).

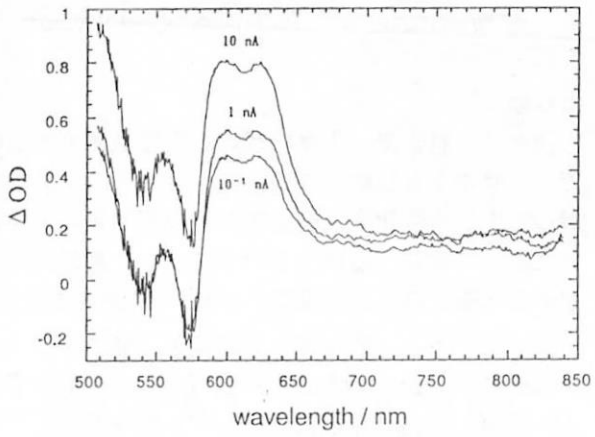


Fig. 1. Difference absorbance spectra for the red-blood cell suspensions after the irradiation with 20 MeV He^{2+} ions for 1 min.

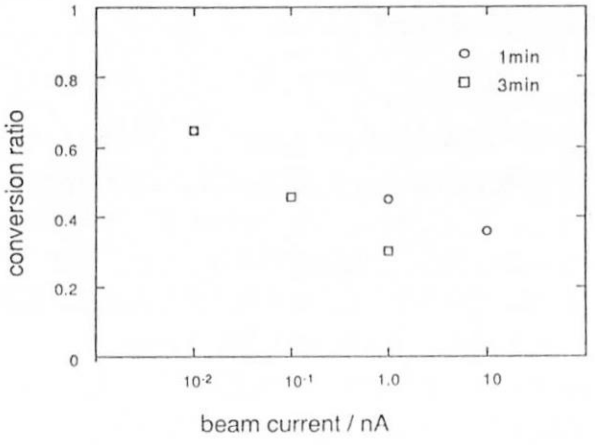


Fig. 2. Conversion ratios from HbO_2 to MetHb in the irradiation with 20 MeV He^{2+} ions at several beam currents.

植物におけるイオンビーム誘発突然変異に関する研究
Studies on induced mutations by ion beam in plants.

研究代表者　中井弘和　（静岡大学　農学部）
渡辺宏　（日本原子力研究所　高崎研究所）
研究協力者　北山滋、高橋旦　（理化学研究所）
田中淳、小林泰彦　（日本原子力研究所）
浅井辰夫、今田隆弘　（静岡大学　農学部）

植物育種の材料となる植物遺伝資源を開発する目的で、イネに対するイオンビームの生理および遺伝的効果について検討してきた。現在までに、種々のイオンビームに対する、根長、幼苗草丈、花粉稔性、種子稔性などの諸形質における線量反応曲線から、ＲＢＥを算出し熱中性子などの効果と比較するとともに、イネ白葉枯病抵抗性の突然変異体がイオンビームの利用によって効率よく得られることが明らかにされている。

ここでは、イネの病気では世界的に最も重要なものの１つと考えられているイネいもち病に対する抵抗性突然変異の誘発効果についての実験結果について報告する。

材料および方法

イネの品種「コシヒカリ」の乾燥種子（水分含量１３％）に対して日本原子力研究所ＡＶＦサイクロトロンを用いてイオンビーム（He^{2+}）の照射を行った。対照として、京都大学原子力実験所の重水設備を用いて同種子に熱中性子の照射を、またガンマー線照射施設でγ線の照射を行った。照射後静岡大学において、M_1(照射当代）幼苗をシャーレで養成し、根長、草丈、の調査を行った後、実験水田に移植してM_1 植物を育成して花粉稔性および種子稔性の調査を行った。M_2 （照射第２代）においては幼苗期における葉緑素突然変異体の調査を行うとともに、人工ミニ水田でM_2 植物を育て、いもち病罹病葉を散布する方法で、いもち病菌の接種を行った。幼苗段階では葉いもち病抵抗性個体の選抜を行い、抵抗性と認められた個体については成体時に再びいもち病菌の接種試験を行い、葉いもち病および穂いもち病の罹病程度を調査し、抵抗性の個体を選抜した。

結果

イオンビームの（He^{2+}）のM_1 植物の種子稔性における線量反応曲線から、ＲＢＥ値＝2.6 が得られ、これまで得られている結果とほぼ同様であった。M_1 の種子稔性がほぼ５０％あるいはそれに近い値を示す処理区に由来する材料を選んでM_2 実験に使用した。葉緑素突然変異体の出現頻度は全体的に線量に比例して増加する傾向が見られた。低ＬＥＴのγ線でその出現頻度は低く、高ＬＥＴの熱中性子、イオンビームでの出現頻度が高くなることが認められた。

表１にいもち病抵抗性（葉および穂いもち両方に強度の抵抗性を示す）突然変異体出現頻度についての結果を示す。

表より、イオンビーム照射区でかなり高い頻度でいもち病抵抗性突然変異体が誘発されていることが注目された。今後は、選抜されたいもち病抵抗性突然変異体の遺伝分析を行い、その育種的利用について検討する予定である。

表１．変異原・線量におけるいもち病抵抗性個体出現頻度

変異原	吸収線量Gy	M_1の種子稔性（%）	M_1の穂数	使用種子数	選抜個体数	出現頻度　（%）
イオンビーム	80	60.5	393	12000	12	0.10
	100	54.6	233	4500	4	0.089
	120	59	236	4200	1	0.024
	160	31.7	138	1500	5	0.33
γ線	300	78.1	708	21000	27	0.13
	400	57.3	505	6000	9	0.15
	500	20.4	359	3000	9	0.30
熱中性子	14.73	57.3	868	13500	3	0.022
	19.64	66.1	621	10500	10	0.095
	29.64	20.2	379	1500	0	0

Effects of JAERI herium Ion Beams on Growth of Root Tip Cells in *Allium cepa*
タマネギ種子根端細胞の生長に対する原研高崎ヘリウム・イオンビームの影響

Hiroshi Ohara [1], Nobumichi Inomata[2], Tsuyoshi Kurono[1], Midori Miyachi[1], Takaharu Yamada[1],
Hiroshi Watanabe[3], Yasuhiko Kobayashi[3], Masairo Kikuchi[3], Atsushi Tnaka[3],
[1]Faculty of Science, Department of Biology, Okayama University,
[2]Faculty of Agriculture, Department of biotechnology, Okayama University,
[3]JAERI, Takasaki, Biotechnology

1 Introduction

Main purpose of this study is to recognize a biological action of high energy deposition in localized sites within a living cells, which were irradiated by those of particle radiations like Helium alphar particle beams that can be produced by JAERI AVF cyclotron. The cellular radiation injuries have been featured by induction of molecular and structural change in the most critical target, DNA. The radiation induced molecular damage in terms of single and double strand breaks of DNA are also recognized to correlate quantitatively and qualittively with biological effects. The radiation induced chromosome aberrations underlie mutation, cancer induction in case of animal cells, and cell killing. The formation of chromosome aberrations may be thought to indicate the nature of initial damage and its development. Particularly, considering the nature of those particle beams characterized by its rrack effect, differences in biological effectiveness between various types of radiation should be examined to understand the action of high LET radiations. Currently accumulating data imply that densely ionizing particles are more effective per unit dose than low LET radiations, at least in part, because they cause more initial damage. The question whether difference in biological effectiveness between high- and low-LET radiations are due to qualitative difference has not yet been established. It seems likely that the dependency of biological response on radiation quality has at least to be exploited with quantitative difference arising from pattern of energy deposition. In this point of view, we are attempting to exclude the biological effects of high energy of helium alpha particle radiation by using plant cells particularly with emphasis on the quantitative analysis of cellular growth and chromosome aberrations induced within cells.

In the previous study, we have examined the dose effects (ranging from 50 to 500 Gy) on germination of dry seeds in three different species of plants, *Triticum, Braccica,* and *Allium*, and also on mitosis in root tip cells of *Allium*. The present study was aimed to explore the effects of relatively low doses of radiation (ranging from 1 to 20 Gy) on *Allium* seeds. The technique, however, to allow more detailed observations of chromosome aberrations and its structural changes has not yet perfect in the case of onion root tip cells, while some reports have already achieved useful methods for detection of chromosome idiograms but not for such deterious cells after irradiation. An exploration of technical adventure is also another important purpose of this study .

2 Materials and Methods

In this experiment, the dry seeds of onion, *Allium cepa* L. cv. Senshu-chuko-kitamanegi, were used for studies upon biological effects of JAERI AVF cyclotron produced helium alphar particle beams.

1) *Preparation of Irradiation Samples* . Exprimental seeds were attached to 3 cm square area fixed to the central part of irradiation vessels, in which about 100 grains of dry seeds were lined up one by one. Two to three dishes were

JAREI AVF cyclotron, Plant seeds irradiation apparatus Biotechnology

usually prepared for one dose experiments. Each group os dishes were consisting of whole experiment with graded doses of radiation. Usually, experimental dishes were sent by mail or other transportation systems to JAERI, Takasaki, Biotechnology Laboratory, and sent back again to Okayama University for analysis.

2) *Radiations.* Helium ion bems (12.5MeV/n) were produced under te operation of JAERI AVF cyclotron, and the dry seeds of *Allium cepa* were irradiated by using the JAERI deviced plant seeds irradiation apparatus. The physical description of He^{2+} ion beams will be refered else where in other report from Biotech. Lab., JAERI.

3) *Seed germination.* The irradiated as well as un-irradiated samples of dry seeds were placed on a water dipped filter papaer in a glass petri dishes (90mm in diameter), and kept in 25 degree C. During the incubation period, the number of seeds germinated were scored every 24 hr interval, and the length of roots sprouted were also measured to score the number of roots grown longer than 5mm, which allowed to be used for cytological studies.

4) *Cytological preparation.* Root tips that were grown longer than 5 mm can be used for cytological studies. Root tips grown into 5 mm or longer were transfered into cold water including 0.05% colchicne, and incubated in ice-cold atmosphere for 24 hrs before fixation with acetic-alchohol (1:3 mixtures). After fixation, root tips were placed in 0.2 N HCl for about 15 min at 30 dgree C and treated with 2% cellulase at pH 4.5 for about 2 hrs. The enzyme digested root tips were squashed with acetic orcein staining on a slide.

3 Results

Table 1 shows the germination of irradiated and un-irradiated seeds during 5 days incubation period at 25 degree C. There are no significant difference among those of 7 different dose groups on the germination probability. Fig. 1 shows an increase of % germination which permitted the growth of root tips into 5 mm length or longer during the incubation at 25 degree C. Germination of seeds sprouted during 24 hrs was about 6.6 % in the un-irradiated controls and 2.5-6 % in those of irradiated groups. The rates for 48 hrs incubation was about 25.5 % in the controls and 18.5-40 % in the irradiated. It looks a sort of inhibition of germination for the irradiated seeds, but the result in Fig. 1 clearly indicated that there is no effective inhibition in the irradiated groups on the growth of sprouted seeds in terms of elongation of root tips. The result was completely in agreement with those of results observed in the previous study of 1993.

Fig. 2 is a picture of metaphase plate from the cells irradiated with 8 Gy of helium ion beams, showing at least two different types of aberrations, small dot like ring and possible dicentrics, by arrows. Even with 1.0 Gy of irradiation the irradiated cells was apparently found to contain pieces of chromosome aberrarions within nucleus. The more detailed observation on chromosome analysis is now undergoing in the university, but has not yet completed. The results, however, at least suggest that chromosome aberrations induced by such low dose may have no relation with growth integrity of root tip cells in *Allium cepa.*

4.Discussion

Chromosome apreparation for the study of aberration frequencies in the irradiated cells may require sort of well-sparead metaphase cells, in which each chromosome should beseparated from another, in both of plant and animal cells. In this respect, plant cells appear difficult in general to obtain a well-spread metaphase plate unlike those of animal cells in mitosis. An effort for such technical development is now undergoing, since accurate measurement of chromosome aberrations may be required for understanding of primary molecular damages at critical target with different quality of radiations, prticularly in the study of RBE vs LET .

In another respect, an aparent difference with radiation sensitivity can be recognized to exist between plant and animal cells in various kinds of biological indeces. As shown in the previous study, growth of *Allium cepa* root tip cells was found not to be inhibited until irradiation dose was not increased to 20 Gy, in which no significant cell killing was not suspected, while animal cells can be completely inactivated without exception. This difference may have not intimately with actual induction of chromosome aberrations observed. The result of the present study suggests a validity of this hypothesis

in part, because it probably possible that induction of chromosme aberrations may not be much different between animal and plant cells. A big difference in the sensitivity between animal and plant cells in terms of cell grwoth and killing as well seems to be an other problem.

5. Publication

Not yet published.

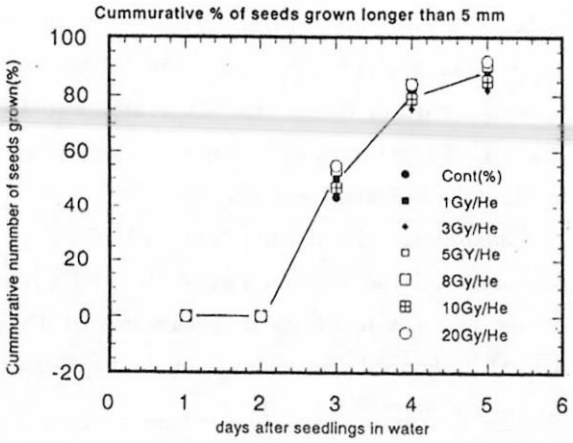


Fig.1 Increase in % of seeds germinated and grown into 5 mm length of root tips or longer.

Table 1. Germination of *Allium cepa* seeds with relatively low doses of JAERI helium fion beam irradiations ranging from 1.0 to 20 Gy.

Un-irradiated control seeds	187 / 198*	0.944 %
1 Gy irradiated seeds	184 / 200	0.92
3 Gy irradiated seeds	186 / 200	0.93
5 Gy irradiated seeds	176 / 198	0.889
8 Gy irradiated seeds	189 / 200	0.945
10 Gy irradiated seeds	89 / 100	0.89
20 Gy irradiated seeds	90 / 98	0.918

* Germinated / plated

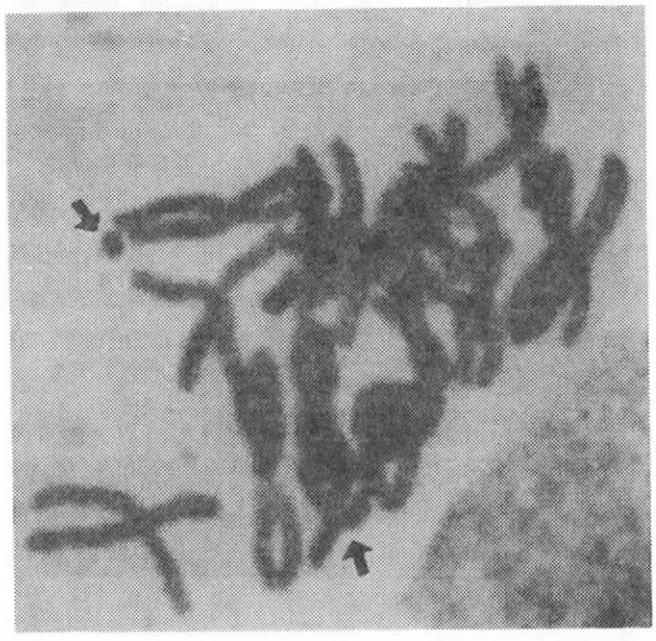


Fig.2. Post irradiation mitotic metaphase of cells irradiated by JAERI helium ion beams with dose of 8 Gy, showing at least two kinds of chromosome aberrations.

Biological Effect of Ion Beam in *Nicotiana* species

タバコ属植物におけるイオンビームの生物効果

M. Inoue[1], T. Yamashita[1], H. Watanabe[2], A. Tanaka[3], S. Tano[3] and A. Nakamura[4]

1 Faculty of Agriculture, Kyoto Prefectural University
2 Takasaki Establishment, JAERI
3 Advanced Sci. Res. C., JAERI
4 Faculty of Agriculture, University of Osaka Prefecture.

1. Introduction

We are continuing to investigate biological effect of ion beam on the following objectives in *Nicotiana* species ;

(1) Mutation induction,

(2) Development of interspecific hybrid and transgenic plant between distantly related species, and

(3) Pollen engineering.

In 1993, two interspecific hybrid plants between *N. gossei* Domin (wild species) and *N. tabacum* L.(cultivar) were obtained by using $^{4}He^{2+}$- irradiated pollen. Separately, mature pollen of *N. tabacum* was irradiated with $^{4}He^{2+}$, $^{12}C^{4+}$ and $^{40}Ar^{13+}$ beam, and pollinated to non-irradiated flower. In 1994, characterization of interspecific hybrid was carried out, more exactly, and mutation frequency was determined in the progeny obtained from cross with the irradiated pollen.

2. Characteristics of interspecific hybrid

RAPD profiles showed that each of hybrid plants had constituent bands from both of *N. gossei* and *N. tabacum*, and also that hybrid plants with ion beam-irradiated pollen were different from hybrid plant with gamma-irradiated pollen. Although relative ratio of trichome types (glandular, hydathode and simple) in hybrid plants was intermediate between parents, trichome density was significantly low in one of them. Furthermore, it was found that hybrid plants were strongly, resistant to TMV (Tobacco Mosaic Virus) and aphid than *N. tabacum*.

3. Mutagenic effect in *N. tabacum*

In the next generation of self pollination with $^{4}He^{2+}$ [6MeV・1400Gy, 50MeV・1000Gy] -, $^{12}C^{4+}$ [15MeV・1000Gy] - and $^{40}Ar^{13+}$ [460MeV・1000Gy] -irradiated pollen, germination rate and survival rate were reduced, corresponding to the irradiation dose and range. In $^{4}He^{2+}$ (50MeV) and $^{40}Ar^{13+}$ regimen, any plant could not survive. Mature plants in $^{4}He^{2+}$ (6MeV) and $^{12}C^{4+}$ (15MeV) regimen were selfed, and the obtained seeds were used for determing mutation frequency. There were some chlorophyll mutants, but the frequency was very low. On the other hand, frequency of morphological mutants, mainly leaf-shape mutants, was 8.4×10^{-3} and 8.9×10^{-3} in $^{4}He^{2+}$ (6MeV) and $^{12}C^{4+}$ (15MeV), respectively. These frequencies suggest that ion beam is almost same or more effective in mutation induction than ionizing radiation.

Facilities
AVF Cyclotron, 3MV Tandem Electrostatic Accelerator

Research field
Plant Breeding

4. Forthcoming research

We have already obtained the progeny of interspecific hybrids, through chromosome doubling followed by self and back cross. We are trying to identify resistant gene(s) to TMV and aphid.

5. Publications

1) T. Yamashita, M. Inoue, H. Taniyasu, H. Watanabe, A. Tanaka, S. Tano and A. Nakamura, "Comparative characteristics in interspecific hybrids (*Nicotiana gossei* Domin × *N. tabacum* L.), obtained with radiation-irradiated pollen", Breed. Sci., vol.45 Suppl. 1, 179 (1995).

2) H. Nishimura, M. Inoue, H. Watanabe and A. Tanaka, "Mutagenic effect of ion beam in *Nicotiana tabacum* L.", Breed. Sci., vol.45 Suppl. 1, 131 (1995).

3) A. Adachi, M. Inoue and I. Nakajima, "Effect of $^{4}He^{2+}$ beam-irradiation to pollen of *Nicotiana tabacum* L.", Rep. Soc. Crop Sci. Breed., Kinki, vol.40, 11-15 (1995).

Mechanisms of the DNA Injury by Ion Beams and Its Repair on Radioresistant Bacteria — Analysis of Mutation Cased by Ion Beams Using DNA Base Sequence Methods —

放射線高抵抗性細菌を用いたイオンビーム損傷の修復制御系の研究 — イオンビーム突然変異のDNA塩基配列上での解析 —

Kazuki Harada [1], Tatsuo Nakano [1], Yurino Obiya [1], Hiroshi Watanabe [2], Yasuhiko Kobayashi [2], Atsushi Tanaka [2] and Masahiro Kikuchi [2]

[1] *Div. of Mol. Life Sci., PL Botanical Inst., PL Gakuen Women's Jr. College,*
[2] *Biotec. Lab., Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI*

1. Introduction

We have been investigating the effects of heavy ion beams on plasmid DNA in "TIARA Cooperative Research"[1)] in succession to "The Inter-University Collaborative Research Project with JAERI" in the respect of the presence of mutational hot spots on DNA base sequences. The part of the results was already reported at "4th TIARA Research Review Meeting". In this paper, we reported the progression and principle of new hot spot assay system. As the new assay method, we are conducting to study *in vivo* the mutation induced by heavy ion beams in mammalian cells using a transgenic mouse.

2. Experiments

A shuttle vector plasmid pZ189 DNA, containing the pBR327 replication origin, the SV40 early region and the *Escherichia coli* suppressor tRNA gene (*supF*), which serves as a mutagenesis target, was irradiated with high LET (linear energy transfer) radiation as described previously[1)]. Boron neutron captured (BNC) beam (α-particles) generated from ^{10}B (n, α) ^{7}Li nuclear reaction at KUR in Kyoto University and some heavy ion beams generated from AVF cyclotron at TIARA in JAERI-Takasaki and from synchrotron at HIMAC in NIRS were used. After then, *supF* gene was sequenced by dideoxy method.

Furthermore, we tried to use transgenic mice, that is HITEC (hypersensitive *in vivo* test of carcinogenicity) mice. The transgene contains the wild-type *rpsL* (streptomycin-sensitive) gene of *E. coli* in a form of a shuttle vector plasmid pML4 DNA (Fig. 1).

3. Results

Mutations induced by BNC beam (α-particle) in *supF* region were mainly base substitutions, and about half of them occurred at four mutational hot spot positions (133, 139, 160 and 172). Among them, transversions of G:C to T:A were predominant, followed by G:C to C:G transversions. In human cells, however, α-particle-induced base substitutions were mainly G:C to A:T transitions. These discrepancies may be attribute to the different mutagenetic mechanisms in *E. coli* and eukaryotic cells (Table 1). As the plasmid pZ189 DNA was designed to reduce the proportion of large deletion mutations, the number of mutants with gross structural changes or double strand breaks may have been greatly underestimated.

Now, we are conducting heavy ion beam irradiation experiments using transgenic mice. In the measurement of somatic mutation induced by heavy ion beams, since it is very hard to extract target gene from several organ and select mutated one, we use transgenic mice that is

---

Facilities and Instruments
AVF Cyclotron in TIARA

Research Field
Life Science, Radiation Biology

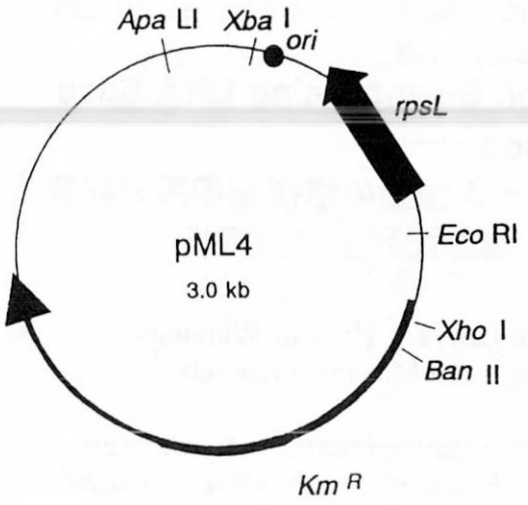


Fig. 1 Schematic Diagram of Shuttle Vector Plasmid pML4 DNA

Table 1 Types of Base Substitutions Induced by High LET Radiations in Plasmids

Base substitutions	Number detected (% of total substitutions)		
	E. coli cells		Human cells
	BNCB	Protons [3]	α-particles [4]
Transitions	11 (26.8)	9 (20.5)	70 (78.7)
G:C → A:T	11 (26.8)	8 (18.2)	70 (78.7)
A:T → G:C	0 (0.0)	1 (2.3)	0 (0.0)
Transversions	30 (73.2)	35 (79.5)	19 (21.3)
G:C → T:A	17 (41.5)	20 (45.5)	8 (9.0)
G:C → C:G	12 (29.3)	10 (22.7)	10 (11.2)
A:T → C:G	1 (2.4)	5 (11.4)	1 (1.1)
A:T → T:A	0 (0.0)	0 (0.0)	0 (0.0)
Total	41 (100)	44 (100)	89 (100)

introduced pML4 plasmid carrying *rpsL* gene as a marker gene. This *rpsL* gene is expressed in *E. coli* and transforms streptomycin resistant cell to streptomycin sensitive. After the transfection of streptomycin resistant *E. coli* with pML4 digested from genomic DNA and then ligated, *E. coli* can form colonies on agar plate with streptomycin if it contains a pML4 with an inactive *rpsL*. Thus we can easily select the mutated pML4 carrying inactive mutation on *rpsL* region. Furthermore, this assay system is expected to be able to observe some deletions induced by heavy ion beams.

4. Acknowledgments

We are grateful to Dr. Takeo Ohnishi (Nara Medical University) and Dr. Yoichi Gondo (Tokai University) for providing us with biological materials and for their technical teaching. We are also grateful to Mrs. Noriko Shindo (M.A.) for her constantly kind encouragement during this study.

5. References

1) K. Harada, T. Nakano, H. Watanabe, Y. Kobayashi, A. Tanaka and M. Kikuchi, *TIARA Annu. Rep. 1993*, 52-54 (1994).
2) Y. Gondo, Y. Ikeda, Y. Motegi, A. Takeshita, M. Takahashi, K. Nakao and M. Katsuki, *Environ. Mut. Res. Commun.* (in Japanese), **16**, 53-65 (1994).
3) K. Takimoto, K. Yamamoto, T. Sagara and K. Ishizaki, *Mutation Res.*, **254**, 1-9 (1994).
4) A. Jaberaboansari, W. C. Dunn, R. J. Preston, S. Mitra and L. C. Waters, *Radiat. Res.*, **127**, 202-210 (1991).

6. Publication

1) T. Nakano, K. Okaichi, K. Harada, H. Matsumoto, R. Kimura, K. Yamamoto, S. Akasaka and T. Ohnishi, "Mutations of a shuttle vector plasmid, pZ189, in *Escherichia coli* induced by boron neutron captured beam (BNCB) containing α-particles", *Mutation Res., DNA repair*, **336**, 153-159 (1995).

Study on the Chemical Properties of Astatine
アスタチンの化学的性質に関する研究

Hiroshi Baba, Naruto Takahashi, Ryoiti Kasuga, Yukiko Tamiya,
Teruyuki Hakoda, Takakazu Inoue and Toshiaki Sekine*
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
*Department of Radioisotope Production, Japan Atomic Energy Institute

1. Introduction

Anomalous behaviors of radioactive iodine and astatine have been reported in many papers[1-3]. It seems that the extremely low concentration and the existence of radiation provoke such anomalies. Good et al. found that the distribution ratio D in solvent extraction changes over the wide range of iodine concentration[4]. This phenomenon has not been treated quantitatively and still remains as a puzle which can not be explained by ordinary treatment along the chemical equilibrium of iodine concerned. It is important to elucidate the anomalous behavior of radioactive iodine for understanding chemistry of not only halogens but also various man-made elements synthesized by the nuclear reactions.

We have been investigated the boiling point[5] and the mechanism of chemical reaction[6] of astatine which is the heaviest element among the halogens. If the chemical properties of the element at very low concentration(carrier-free) are different from those in ordinary concentration(large quantity), the results obtained in our experiments should be different in some respects from the consequences obtained with the large quantity. We investigated the extraction behavior of iodine and astatine in the range from 10^{-11} mol/l to 10^{-2} mol/l in order to confirm existence of anomalous behaviors of the elements and to explain the phenomenon by means of the reaction-rate type of the analysis.

2. Experimental

Iodine-131 with the 8.04 day were used as a tracer. The iodine-131 obtained from Commissariat A L'Énergie Atomique was dissolved in 0.2 mol/l NaOH solution. Iodine carrier was prepared by dissolving KI crystal into 0.2 mol/l NaOH solution containing Na_2SO_3. The solution was diluted to prepare the solution of required concentration ranging from 10^{-7} mol/l to 10^{-2} mol/l.

The 0.1 ml portions of carrier-free iodine-131 solutions were added into 0.1 ml iodine carrier solutions of various concentrations and the solutions were oxidized by addition of 2 ml HNO_3 and 0.1 ml H_2O_2 solutions. When a certain time had elapsed after addition of the oxidizing agents these solutions were shaked with 2 ml of CS_2 at 25 C°. After a fixed shaking time the aqueous and organic phases were separated from each other by centrifugation. One milliliter aliquots were pipeted from both phases and the activity of the samples were measured with a well-type NaI(Tl) scintillation counter.

3. Results and Discussion

The distribution ratio D_{obs} was obtained using the equation,

$$D_{obs} = \frac{\text{Activity in } CS_2/\text{ml}}{\text{Activity in } H_2O/\text{ml}}. \qquad (1)$$

The D_{obs} values obtained in the experiments were plotted vs. initial iodine concentration in Fig. 1. Drastic change in the distribution ratios was then observed around at 10^{-5} mol/l. This tendency turned out to be explainable if one assumed that iodine was extracted into CS_2 in the form of I_2 at normal concentrations while an unknown chemical species IR of iodine was extracted at extremely

Facilities and Instruments
AVF cyclotron (Takasaki)

Research Field
Nuclear Chemistry

low concentrations and that no chemical equilibrium existed between the two species. This means that the formation of IR must be irreversible. The condition was found essential to reproduce the sigmoid structure of D_{obs} in Fig. 1. The consequences, namely, (1) the formation reaction is irreversible, (2) it is different from ordinary inorganic compound considering its extremely slow oxidation time, and (3) there exists no heavy species possibly forming a complex with radioiodine in the solution, led us to a speculation that the radioiodine(I*) should exist in the form of radiocolloid in the extremely diluted solution. That is, radiocolloid of I* is considered to form in the stage of dissolution of NaI* into alkali solution.

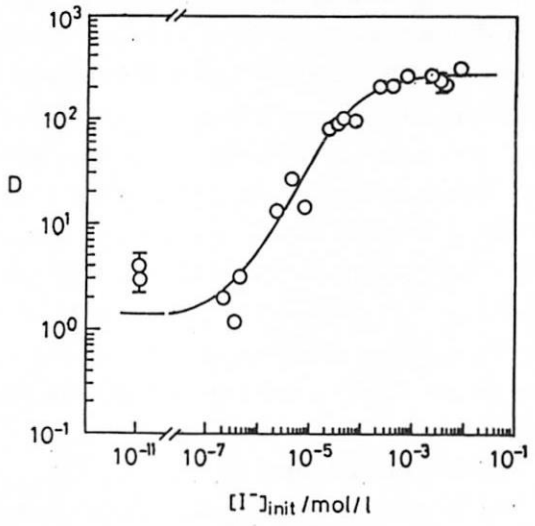


Fig. 1. Variation of the distribution ratios of iodine as a function of the initial concentration. Circles are observed values and solid line represents the calculated result .

We calculated the D values by means of the reaction kinetics of radioiodine. One may find in Fig. 1 that the values of D_{calc} reproduce the change of D_{obs} with concentration. In conclution, we succeeded in elucidating the anomalous behavior of radioiodine in solvent extraction by means of the reaction kinetics.

References

1) G. W. Raymond and M. L. Good, J. Am. Chem. Soc. **78** (1957) 1040.

2) N. K. Taunali, H. N. Erten and S. Gümüs, J. Radioanal. Chem. **49** (1979) 225.

3) K. H. Lieser, P. Geogoulas and P. Hoffmann, Radiochim. Acta **48** (1989) 193.

4) M. L. Good and R. R. Edwards, J. Inorg. Nucl. Chem. **2** (1956) 196.

5) K. Otozai and N. Takahashi, Radiochim. Acta **31** (1982) 201.

6) N. Takahashi, D. Yano, M. Ishikuro and H. Baba, Radiochim. Acta **61** (1993) 35.

4. Publications

1) Y. Tamiya, D. Yano, N. Takahashi and H. Baba, "Chemical Properties of Radioiodine: Solvent Extraction", 38th Symposium on Radiochemistry, Shizuoka. Sept. 26-28 (1994).

2) Y. Tamiya, N. Takahashi and H. Baba, "Chemical Properties of Radioiodine", 69th Spring Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, Kyoto, March 27-30 (1995).

Positron Annihilation Study of Irradiation-Induced Defects in Semiconductor Materials by an Internal Positron Source Method

陽電子内部線源法による半導体関連材料中の格子欠陥の研究

Masayuki Hasegawa[1], Makoto Tabata[1], Masanori Fujinami[2], Atsuo Kawasuso[1], Masashi Suezawa[1], Yasuo Ito[3], H. Sunaga[3], Sohei Okada[3], Sadae Yamaguchi[1]

[1] *Institute for Materials Research, Tohoku University,*

[2] *Advanced Materials and Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation,*

[3] *Research Center for Nuclear Science and Technology, University of Tokyo,*

[4] *Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute*

1. Introduction

Study of irradiation damage and structural intrinsic microvoids in silica glass is related to important technological problem of optical fibers in nuclear power plants and long-term behavior of radioactive waste storage materials [1]. It is also of particular interest because silica glass is a prototype for various glassy materials and its defect structures are of intrinsic scientific interest.

Positron annihilation is widely known to be a very sensitive tool to observe vacancy-type defects in metals, ssemiconductorsand insulators. Electron spin resonance (ESR) is a powerful technique for detection of paramagnetic defects in semiconductors and insulators. Then it is very interesting to make positron annihilation and ESR experiments on the same irradiated sample and compare the results from the two experiments. In this study we have measured positron lifetime and ESR spectra of various synthetic and fused type silica glass irradiated with 3 MeV electron. In this collaboration program, we plan to employ an internal positron source of ^{22}Na in Si and SiO_2 induced by ^{28}Si (p, ^{7}Be) ^{22}Na reaction of high energy protons from the AVF Cyclotron at the JAERI-Takasaki Institute to study irradiation effects and to carry out high temperature experiments. Because of delay for getting government's approval for the proton-irradiation experiments, we could not carry out it by now. Then in the 1994-1995 fiscal year we have performed an electron-irradiation experiment to study fundamental defects in silica glass, because low energy electron-irradiation, such as with energy of 3 MeV, gives only simple displacements and provide us with useful information about defects formation in silica glass.

2. Experimental

Specimens of about 8x8x1 mm^3 were cut from silica glass plates (Nippon Silica Glass Corp.): HRP grade. The HRP glass, was produced from natural quartz powder by electrical fusion [2,3]. These were bombarded with 3 MeV electrons to a fluence of 1.0x10^{18} e/cm^2 below 50℃ using the

---

Facilities and Instruments

AVF Cyclotron, Dynamitron (Takasaki)

Research Field

Positron Annihilation, Radiation Damage

Dynamitron Electron Accelerator at the JAERI-Takasaki Institute. Positron lifetime measurements were carried out at room temperature with a usual apparatus with time resolution of about 180 ps (FWHM). ESR spectra measurements were carried out at room temperature and liquid nitrogen temperature with a JES-RE3X (JEOL) spectrometer.

3. Results and Discussion

The lifetime spectra for silica glass were well decomposed into three lifetime components with the time constants τ_i and their relative intensities I_i (i= 1,2,3). Before irradiation,both of the τ_1 component of about 0.11ns and the τ_3 component of about 1.6ns are due to positronium formed in structural microvoids with average radius of about 0.3nm: self-annihilation of para-Ps (Ps) gives the τ_1 component and pick-off annihilation of ortho-Ps (o-Ps) causes the τ_3 component [2,3]. The lifetime τ_2 strongly depends on the kinds of specimen and presumably due to positron trapping at impurities or defect centers contained in silica glass [2,3].

By electron irradiation the lifetime τ_2 is shortened to about 0.5ns from 0.9 ns, as shown in Fig.1. The τ_2 lifetime component of about 0.5ns has been generally found in various kinds of silica glass after neutron irradiation and is ascribed to positron (or Ps) trapping at irradiation-induced defects. Then this trapping inhibits positronium formation in the structural microvoids, which gives rise to decrease in I_3, as seen in Fig.1.

Irradiation-induced defects in silica glass have been studied extensively by ESR method [2,4]. Then it is very interesting to study possible interaction between positrons and ESR-characterized defects. Then we have measured ESR spectra at room temperature and 77K;

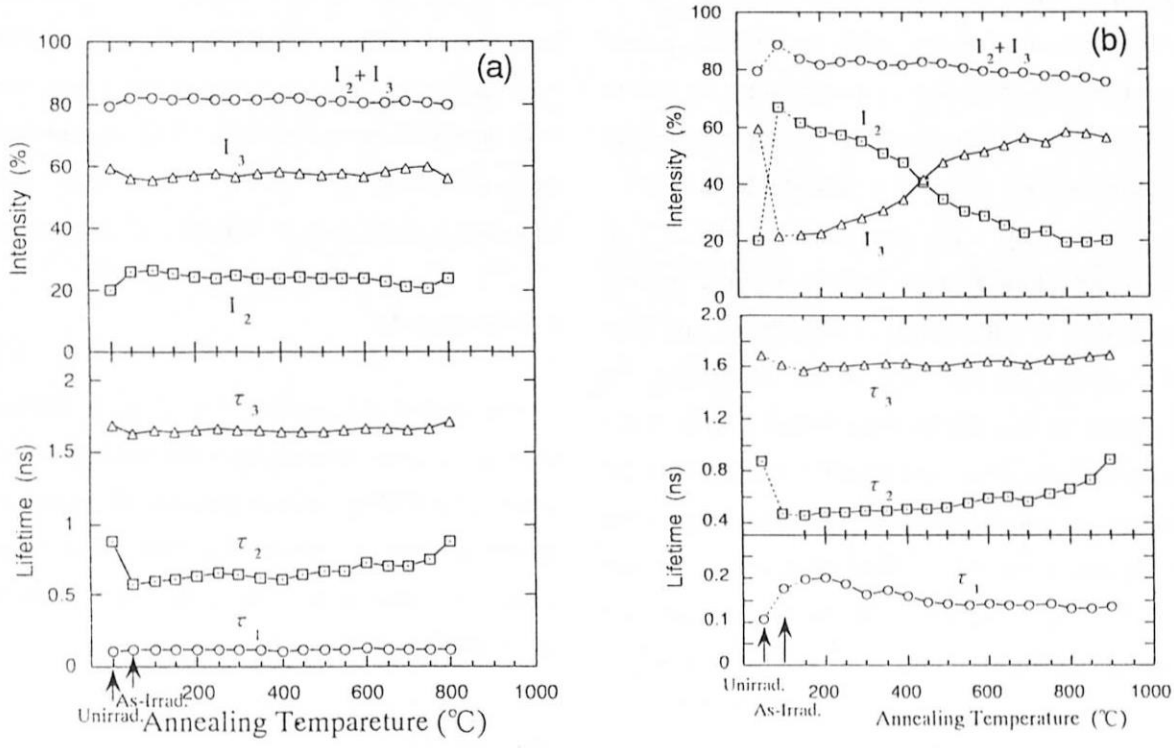


Fig. 1 Annealing behavior of the positron lifetime parameters of HRP silica glass :(a) after electron-irradiation, and (b) neutron-irradiation.

peroxy radicals (POR) and non-bridging oxygen hole centers (NBOHC) can be detected at low temperature below 100K. ESR spectra (derivatives of absorption curves) after electron-irradiation are shown in Fig.2 (at room temperature) and Fig.3 (77K). Typical signals of the E'-center [4] is clearly seen in Fig.2. Signals of POR and NBOHC appear at 77K (Fig.3) but not at room temperature (Fig.2).

It is very interesting to study interaction of positron with the defects, such as E'-center, POR and NBOHC, which give well-known ESR signals, It should be noted that ESR of the defects is only coming from paramagnetic states but not from diamagnetic ones, and further that some defects have different charge states: for example, E' center has positive and neutral charge states, NBOHC has negative and neutral one, and POR has negative and neutral ones [5,6]. To study possible positron trapping at the defects with the ESR signals, we have carried out isochronal annealing experiments of positron lifetime and ESR. Annealing behavior of positron lifetime parameters of the electron-irradiated specimen is shown Fig.1 (a). For a reference that of neutron irradiated (8.6×10^{17} fast neutrons/cm^2, ~150℃) specimen is also presented in Fig. 1(b) [3]. In the neutron-irradiated specimen the I_2 intensity decreases with increasing annealing temperature up to 350℃ and shows rapid recovery around

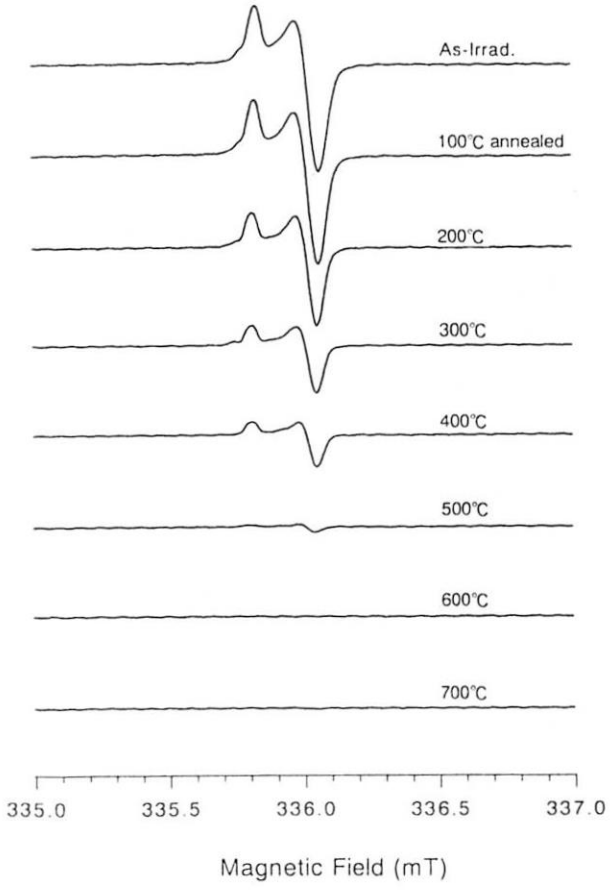


Fig.2 Annealing behavior of the ESR-signal from E'-centers in the electron-irradiated HRP glass measured at room temerature.

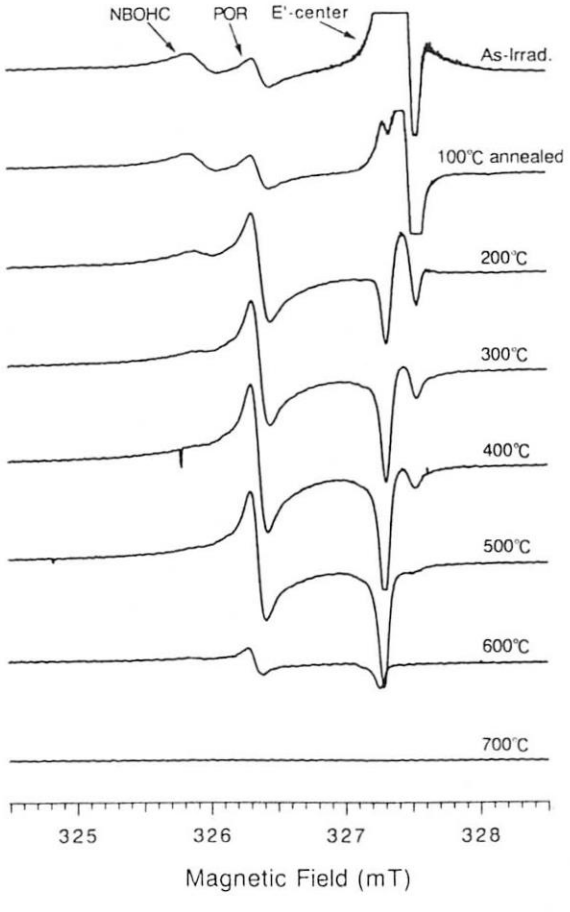


Fig.3 Annealing behavior of the signals from the ESR-signals from POR and NBOHC in the electron-irradiated HRP glass measured at 77K.

400°C, followed by nearly complete recovery around 600°C. The lifetime τ_2 exhibits little recovery up to about 600°C and reaches the unirradiated lifetime at about 900°C. The lifetime τ_1 is prolonged to about 0.2 ns by neutron-irradiation. Seeing that the τ_1 component of about 0.11ns before irradiation is due to p-Ps self-annihilation, the above result suggests that the τ_1 lifetime of 0.2ns after neutron-irradiation is given by an average between the lifetime of p-Ps and that of positrons trapped at irradiation-induced defects. The τ_1 lifetime shows a recovery stage around 300°C , followed by gradual shortening by higher temperature annealing.

In the electron-irradiated specimen, the changes in positron lifetime parameters are small as compared with those of neutron irradiation, which is mostly due to difference in displacement per atom ratio (dpa); the dpa ratio for oxygen is estimated to be 1.4×10^{-4} for 1.0×10^{18} electrons/cm^2 and 4.6×10^{-3} for 8.6×10^{17} neutrons/cm^2 [3]. For the electron-irradiated specimen, however, general features of annealing behavior of lifetime parameters are very similar to that of the neutron-irradiated specimen.

The ESR spectra at room temperature show that the signal of E'-center decreases gradually with increasing annealing temperature up to 400°C and almost disappears after annealing at 500°C (Fig. 2). In the spectra at 77K (Fig.3), the signal of NBOHC is lessened in its intensity by annealing up to 200°C and nearly completely recovers after annealing at 300°C. The signal of POR is grown by annealing up to 400°C, but decreases with further annealing at higher temperature and recovers completely above 700°C.

The annealing behavior in the τ_1 component up to 300 °C is very similar to that of the ESR signal of NBOHC, which strongly suggests that these two irradiation-induced changes are due to the same defects. The ESR signal of E'-center at room temperature disappears around 600°C(Fig.2). The signals of E'-center and POR at 77K vanish after annealing around 700°C(Fig.3). These recovering temperatures are very close to that of the I_2 intensity. It indicates that POR or E'-center traps positrons and gives the τ_2 component. To confirm this, detailed studies are now in progress. By now we have considered only irradiation-induced defects origination from displacements of oxygen atom. We must note that there should be defects associated with displacement of silicon atoms. These Si-related defects may trap positrons but not give ESR signal. This possibility should be also a problem of future studies.

References

[1] C.H. de Novin and A. Barbu: Solid State Phenom. 30 & 31 (1993) 277.

[2] M. Hasegawa, M. Tabata, T. Miyamoto, M. Fujinami, H. Sunaga, S. Okada and S. Yamaguchi: Sci. Rep. RITU A40 (1994) 203.

[3] M. Hasegawa, M. Tabata, T. Miyamoto, Y. Nagashima, T. Hyodo, M. Fujinami and S. Yamaguchi: Mat. Sci. Forum: 175-178 (1995) 269.

[4] D. L. Griscom: J. Ceram. Soc. Japan 99 (1991) 923.

[5] R.A.B. Devine: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B91 (1994) 378.

[6] M. Fujinami and N.B. Chilton: Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 1131.

Publication

[1] M. Hasegawa, M. Tabata, T. Miyamoto, Y. Nagashima, T. Hyodo, M. Fujinami and S. Yamaguchi: Mat. Sci. Forum: 175-178 (1995) 269-278.

[2] A. Kawasuso, M. Hasegawa, M. Suezawa, S. Yamaguchi and K. Sumino: Appl. Surf. Sci. 85 (1995) 280-286.

LOW-TEMPERATURE IRRADIATION OF REFRACTORY BODY CENTERED CUBIC METALS

高融点体心立方金属の低温照射

Hisanori Tanimoto, Hiroyuki Goto, Hiroshi Mizubayashi, Shigeo Okuda, Norito Ishikawa* and Akihiro Iwase*
Inst. of Materials Science, University of Tsukuba
*Advanced Science Research Center, JEARI

INTRODUCTION

The refractory body centered cubic (bcc) metals such as Mo and W are expected for the structural materials of the fusion reactors. In spite of many experiments, however, the behavior of the self-interstitial atom (SIA) in these metals is remained as an open question. Since the experimental results reported are much complicated, different models of SIA's are proposed based on the specific aspects of the results. In our recent internal friction (Q^{-1}) measurements of Mo after low-temperature 20MeV proton irradiations[1], the dislocation pinning by free-SIA's is found to be composed of two constituents and the strength of the relaxation peak due to SIA's shows a saturation with increasing Frenkel-defect concentration (C_{FP}). We surmise that there exist two types of SIA's: One is the <110>-dumbbell SIA which undergo free-migration with rotation of the dumbbell axis and the other the SIA with <110> symmetry of which migration is constrained on a (110) plane or in a <110> direction due to no rotational mode [1].

To pursue the further information on SIA in bcc metals, we carried out the Q^{-1} measurements of W after 20MeV proton irradiation at 5K [2]. In contrast to Mo, all the dislocation pinnings show no temperature shift with C_{FP}, suggesting that the defects complexes around cascade damages possibly trap SIA's giving no free-SIA's in W after 20MeV proton irradiation. To clarify this issue, we carried out 2MeV electron irradiation, where only the Frenkel-pair defects can be expected.

EXPERIMENTAL PROCEDURES

Stripes of 0.5x1.5x25 mm^3 were cut out from a W single crystalline rod purchased from the Metal Crystals & Oxides Ltd. in England (the residual resistivity ratio more than 8000). One part of the stripes was shaped into a reed of 0.1 mm thickness by using emery papers. After shaping, the specimens were chemically etched and annealed at 2300 K in 10^{-9} Torr for 1 h.

A hand-made cryostat was set at the end of the SX5 beam line in TIARA, JEARI Takasaki and the low-temperature irradiation of the W specimens was carried out by using 2MeV electrons from the 3MV single end accelerator in TIARA. The specimen after irradiation at 5K was warmed up to 60 - 100 K with a rate about 1 K/min, then cooled down to 5 K. A sequence of the irradiation and the warm-up/cool-down was repeated with increasing C_{FP}. The Q^{-1} and the resonant frequency (f, $f^2 \approx E$, E:Young's Modulus) of the specimen were measured during irradiation and warm-up after irradiation by using the flexural vibration of the reed about 500 Hz.

RESULTS AND DISCUSSION

The low-temperature irradiation system set up enables us to perform the 2MeV electron irradiation below 5K with the beam intensity up to 600nA/cm^2 at the specimen. Here we report the results of the Q^{-1} measurements with the accumulated dose below 5×10^{16} e/cm^2. Figure 1 shows the changes in f and Q^{-1} observed during the warm-up and subsequent cool-down runs after irradiation at 5 K. It is noted that f and Q^{-1} before the irradiation shows the monotonous decrease

Facilities and Instruments
3MV Single End Accelerator

Research Field
Radiation Damages

and increase with increasing temperature (dashed lines in Fig.1), respectively. Except the so-called bulk effect, no changes in f and Q^{-1} are detected during irradiation. During warm-up above 20 K after the irradiation, f and Q^{-1} show the deviatory increases and decreases from those observed just before the irradiation, respectively. The increase in f and decrease in Q^{-1} observed during warm-up remain unchanged during cool-down run. The changes in f and Q^{-1} during warm-up suggest that SIA's migrate on to dislocations and pin down them (dislocation pinning) above 20 K.

To see the changes in f due to the dislocation pinning more clearly, the temperature derivatives of f ($d(f/f_0)/dT$, where f_0 is f observed at 5K before irradiation) are shown in Fig.2. The peaks in the $d(f/f_0)/dT$ curves suggest that intensive dislocation pinnings take place at around 20, 30-38 and 45 K. All the pinnings show no shift to lower temperatures with increasing C_{FP}, suggesting that SIA's responsible for them should be released from some traps at the pinning temperatures. The fact that these features of the dislocation pinnings are similar to those observed after 20MeV proton irradiation (see Fig.3), the defect complexes are presumably formed below 20 K and serve as the traps of SIA's. In other word, because of the strong interaction between SIA's and irradiation-induced defects, almost all the SIA's are possibly trapped by irradiation-induced defects during migration below 20 K. The further information on SIA's can be expected from the relaxation peak due to SIA's which is now in progress.

REFERENCES

1. H.tanimoto, H.Mizubayashi, N.Teramae and S.Okuda, J. Alloys and Compounds, 211/212(1994)54,136.
2. H.Tanimoto, H.Mizubayashi and S.Okuda, Proc. 1st Int. Conf. of Ultra High Purity Base Metals, Kitakyushu-City (Japan), May 24-27, 1994, p.359.

PUBLICATIONS

1. H.Goto, "Migration Mechanism of Self-Interstitial Atom in W", Bachelor Thesis (Univ. Tsukuba), 1995.
2. H.Tanimoto, H.Mizubayashi and S.Okuda, "Internal Friction Measurements of Mo and W after Low-Temperature Irradiation", 1st Symposium of Advanced Science Research Center, JEARI (Tokai Estab.), Mar. 23-24, 1995.

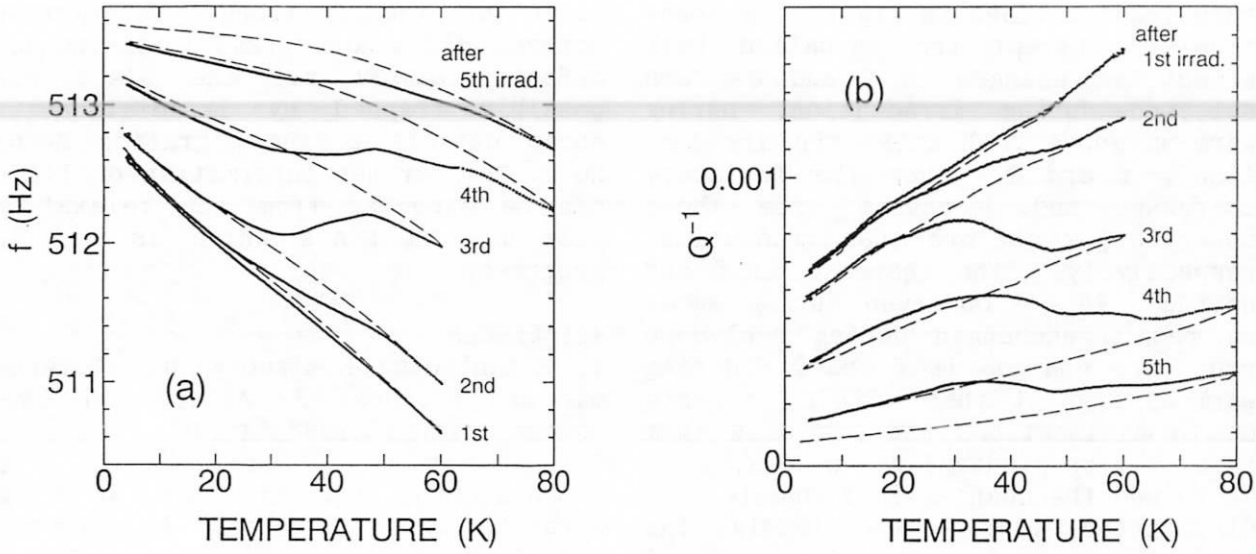


Fig.1 (a) The change in the resonant frequency (f) observed during warm-up after 2MeV electron irradiation at 5K (dots) and subsequent cool-down (dashed lines). The irradiation was repeated with increasing the Frenkel-defect concentration (C_{FP}, for 1st irrad.:3×10^{-5}, 2nd:2.5×10^{-4}, 3rd:8.3×10^{-3}, 4th:0.086 and 5th: 0.78ppm). (b) Similar to (a) but those in the internal friction (Q^{-1}).

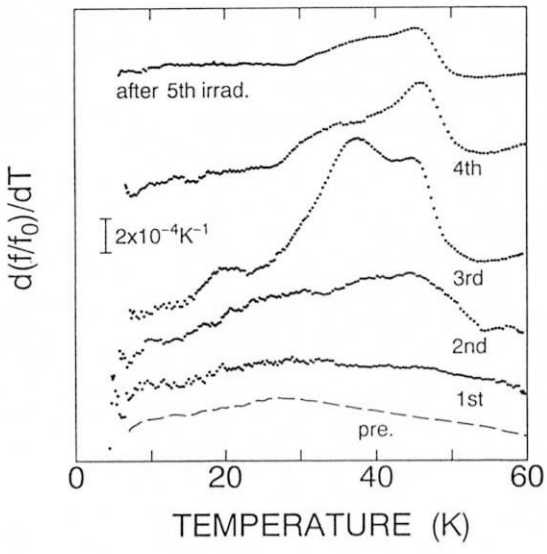


Fig.2 Temperature derivatives of f ($d(f/f_0)/dT$, where f_0 is f observed at 5K before irradiation) observed during warm-up after 2MeV electron irradiation at 5K (dots in Fig.1(a)). The dashed line "pre." shows the $d(f/f_0)/dT$ for f observed before irradiation.

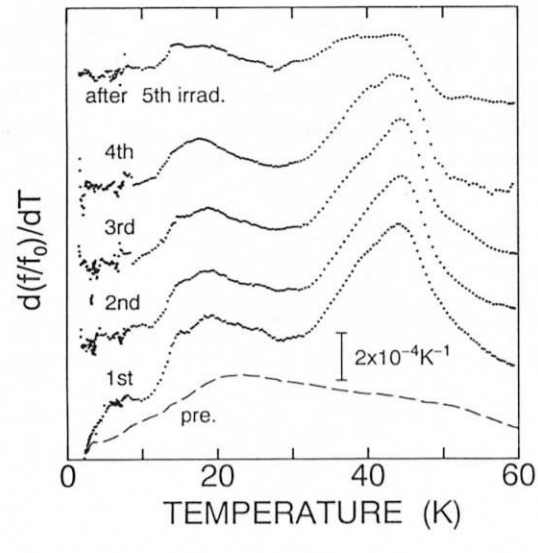


Fig.3 Similar to Fig.2 but observed during warm-up after 20MeV proton irradiation at 5K (C_{FP} for 1st irrad.: 1.9×10^{-4}, 2nd: 8.6×10^{-4}, 3rd:6×10^{-3}, 4th: 0.035 and 5th: 0.23ppm).

ESR Studies of H^+ Ion Implanted Synthetic Diamond Crystals

イオン照射したダイヤモンド結晶の電子スピン共鳴評価

J. Isoya, S. Wakoh, M. Matsumoto, Y. Morita* and T. Ohshima*

University of Library and Information Science, JAERI-Takasaki*

1. Introduction

Diamond is a promising material for applications to electronic or optical devices which are used in a harsh environment. Although relatively large synthetic diamond crystals of high-quality are now available as a result of recent developments in high-pressure synthesis, incorporation of dispersed impurities at the growth stage is so far limited to only a few elements (N, B, Ni, Si). While p-type semiconducting crystals are easily obtainable by incorporating boron, growth of n-type crystals is not established yet. To develop applications of diamond to electronic and optical devices, incorporation of new impurities which create useful properties such as n-type semiconducting crystals is required. Since doping by thermal diffusion does not seem feasible, ion implantation is a potential candidate for introducing new impurities into diamond. However, impurities which are implanted may not necessarily be incorporated as isolated substitutional impurities. Moreover, lattice damages are created by the irradiation. In our project, we identify local structure of implanted ions and that of implantation-induced defects by using electron spin resonance (ESR) technique which is powerful in obtaining detailed structural information of point defects. The purpose of our study is to clarify the problems of utilizing ion-implantation method successfully for incorporating impurities into diamond. We started with high energy H^+ ion implantation of synthetic diamond crystals.

2 Experimental

Diamond crystals are classified into four types, type-Ia, Ib, IIa, and IIb, by the concentration and the form of nitrogen impurities. Boron-doped crystals belong to type IIb. Various synthetic crystals, in which both the kind(s) and the concentration of impurities (N, B, Ni) were systematically varied by varying the composition of the metal solvent, were grown at 6 GPa and at 1700 K by temperature gradient method. For the H^+ implantation, synthetic diamond crystals were bombarded with H^+ ions (10 MeV,) from an AVF cyclotron at room temperature. By accumulating the fluence by repeating the irradiations, the fluence dependence has been studied in the range form 1×10^{15} to 1×10^{17} H^+/cm^2. The ESR measurements were performed on a Bruker ESP300 X-band spectrometer by using an Oxford Instrument ESR-900 to control the sample temperature.

3. Results

The following results which were obtained from the experiments with the fluence $1\sim7 \times 10^{15}$ H^+/cm^2 have been confirmed by those with increasing the fluence up to 1×10^{17} H^+/cm^2: (1) After H^+-implantation, ESR signals which are arising from isolated vacancies, vacancy-complexes, and vacancy-impurity-complexes were observed. The kinds of implantation-induced defects strongly depend on the impurities (the kind and the concentration) incorporated at the growth stage. In type-IIb crystals, the kinds of implantation-induced defects are different from those produced by 2 MeV electron irradiation. (2) The ESR signals of amorphous carbon was not observed. (3) The increase of the ESR signals of the implantation-induced defects with the increase of the

Facilities and Instruments

AVF Cyclotron (Takasaki Estab.)

Research Field

Solid State Physics, Material Science

fluence indicates a tendency of saturation at higher fluences.

It is estimated that 10 Mev H^+ implantation has a mean depth of ~400μm with a half-width of several μm. Although the distribution of implanted H+ ions in the crystals is likely to be highly non-uniform, the accumulation of fluence up to $1x\ 10^{17}\ H^+/cm^2$ reaches to an average concentration of [H]=5.7 ppm for a plate-shaped crystal with a thickness of 1 mm. Even for the high fluence, so far, no ESR signals that exhibit hydrogen hyperfine interaction have been found for the crystals which were kept at room temperature after H^+ implantation, by using ordinary cw-ESR technique. It is likely that hydrogen implanted exists mostly in a non-paramagnetic form. Experiments which extract a weak hydrogen hyperfine interaction which might be hidden underneath the linebroadening by using pulsed ESR technique as well as the ESR measurements under light illumination at low temperature and the thermal annealing experiments to elevated temperatures are currently being carried out.

Our project is now extended to implantation of ions such as phosphorus ions which might create n-type semiconductors.

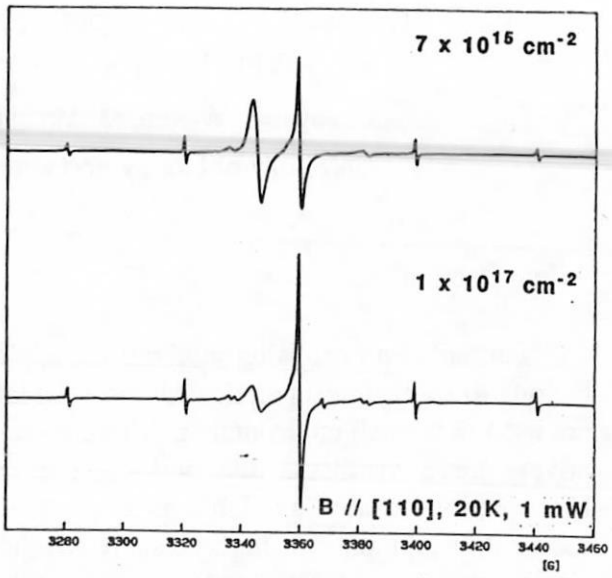


Fig.1 ESR spectra of H^+ implanted type-Ib synthetic diamond crystals
The signal intensity of the A1 center, and that of negatively charged vacancy exhibits a tendency of saturation at higher fluences. The signal intensity of nitrogen and that of nickel impurities (substitutional, interstitial) decreased with the increase of the fluence.

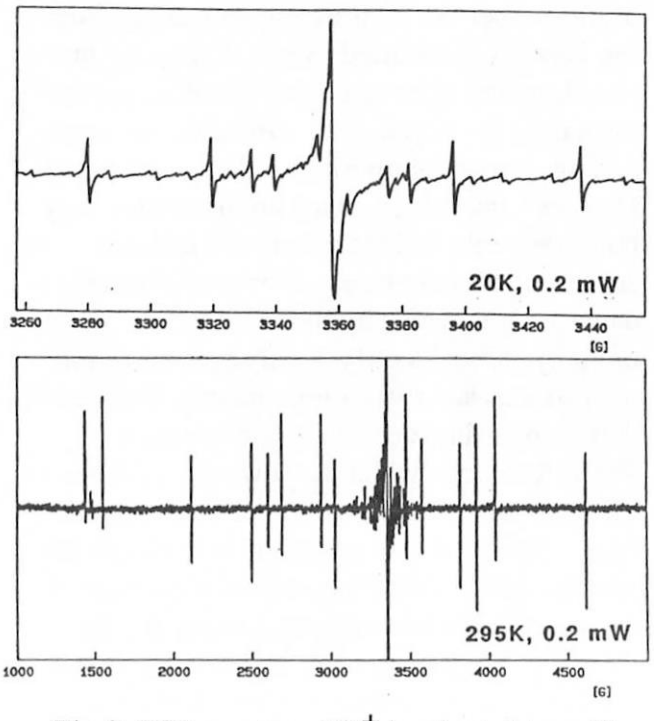


Fig.2 ESR spectra of H^+ implanted type-IIa synthetic diamond crystals
($5x\ 10^{16}\ H^+/cm^2$, B//[110])
The A1, and R1 spectra, and some unknown spectra were observed.

4. Acknowledgments

The synthetic diamond crystals used in the present work were grown by Dr. H. Kanda (NIRIM).

5. Publication

J. Isoya, H. Kanda, and Y. Morita,
"ESR Studies of Point Defects in Synthetic Diamond Crystals",
Advances in New Diamond Science and Technology (Proceedings of the Fourth International Conference on New Diamond Science and Technology),
edited by S. Saito et al., (Myu, Tokyo, 1994) pp.351-354.

Cascade Damage Formation by High Energy Self-ion Irradiation

高エネルギー自己イオン照射によるカスケード損傷の研究

Naoto Sekimura[1], Jun Saeki[1], Naoki Ohtake[1], Yasuyuki Shirao[1], Seiji Okada[1], Yurugi Kanzaki[1], Shiori Ishino[2] and Ryuichi Tanaka[3]

[1] Department of Quantum Engineering and Systems Science, University of Tokyo
[2] Department of Nuclear Engineering, Tokai University
[3] Takasaki Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute

1. Introduction

Primary knock-on atom (PKA) energy spectrum extends up to several hundreds of keV in fusion reactor materials irradiated with 14 MeV neutrons. When we are going to evaluate irradiation behavior in fusion materials using an expected d-Li type intense neutrons source, fundamental knowledge on effects of high energy PKA on formation of cascade damage and microstructural evolution is required. In this study, 21 MeV and 170 MeV self-ions were irradiated to thin foils of gold to estimate effects of very high energy PKA on formation of defect clusters by cascade damage and their interactions comparing the obtained data with those from fusion and fission neutron and lower energy ion irradiations.

2. Experimental

Thin foils of 99.99% pure gold were prepared by electro-polishing after annealing in a high vacuum (10^{-7} torr) for one hour at 973K. These specimens were irradiated with 21MeV or 170 MeV self-ions at room temperature using tandem Accelerators in JAERI. Ion fluence is ranging from 5×10^{13} to 1×10^{15} ions/m^2. In the case of irradiation with 170 MeV self-ions of which range exist at 6.3 mm from the ion incident surface, plates of gold, 1.1, 3.0, 4.3, 6.3 and 7.2 μm in thickness, were placed in front of the specimens to change PKA energy spectrum within the specimens of about 50 nm in thickness.

Irradiation experiments using a 400 keV accelerator in the University of Tokyo were also performed to compare the cascade damage structure produced by the single energy cascade damage.

Post-irradiation observation was performed for all the specimens using a JEM-2000FX transmission electron microscope operated at 200kV.

3. Results and Discussion

Figures 1 and 2 show dose dependence of defect cluster density in thin foils of gold irradiated with 21 MeV self-ions and with 170 MeV self-ions, respectively.

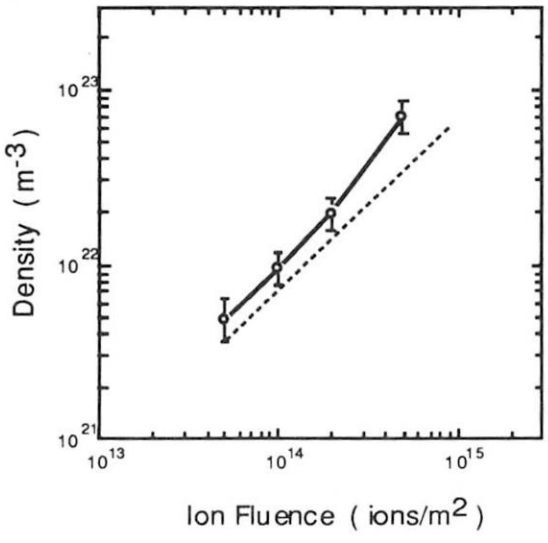


Figure 1. Dose dependence of vacancy cluster density in thin foil of gold irradiated with 21 MeV self-ions.

At higher dose, defect clusters show super-linear dose dependence. Similar dose dependence of density of defect clusters was observed in 14 MeV and fission neutron irradiated specimens. These are considered to come from the conversion of invisible clusters to visible clusters by cascade interactions. Especially when the thickness of the gold plate is 6.3 μm which corresponds to the damage peak depth of the 170 MeV gold ions in gold, the super-linear dose dependence starts at lower dose because of the higher energy part of PKA.

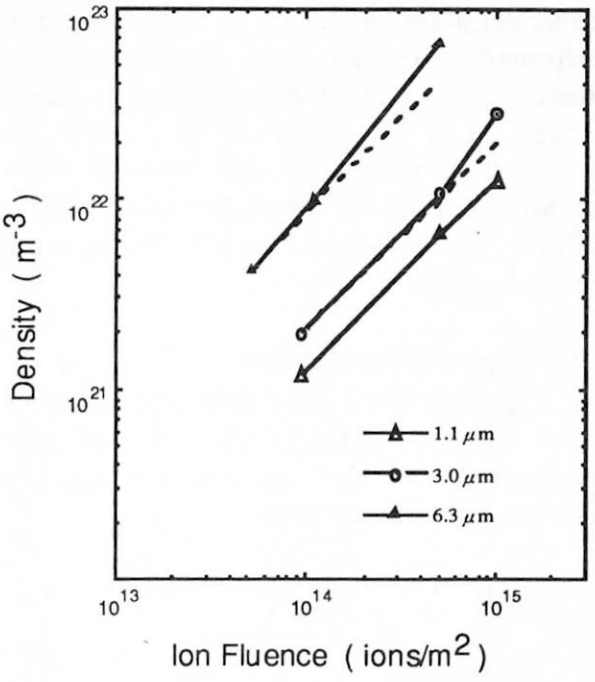


Figure 2. Dose dependence of vacancy cluster density in thin foil of gold irradiated with 170 MeV self-ions with 3 different plates of gold in front of the specimens.

The minimum interaction distance of cascade is found to be strongly dependent on the PKA spectrums. By comparing dose dependence of defect clusters in gold irradiated with 21 MeV self-ions, fission neutrons and 14 MeV neurons, the minimum PKA energy to cause the conversion of invisible defect clusters to visible clusters has been estimated to be 165 keV, assuming that cascade zone size increases with damage energy form a PKA.

Figure 3 shows dose dependence of average size of defect clusters in thin foils of gold irradiated with 170 MeV self-ions. In the case of 21 MeV self-ion irradiation, cluster size tends to decrease at higher dose, as were often observed in fission neutron irradiation experiments. However, average cluster size does not decrease in 170 MeV self-ion irradiated specimens,, average size of defect clusters tends to increase with irradiation dose. In this case, the fraction of high energy PKA in thin foils of gold is large. High energy PKA can form new larger defect clusters by combining multiple invisible defect clusters.

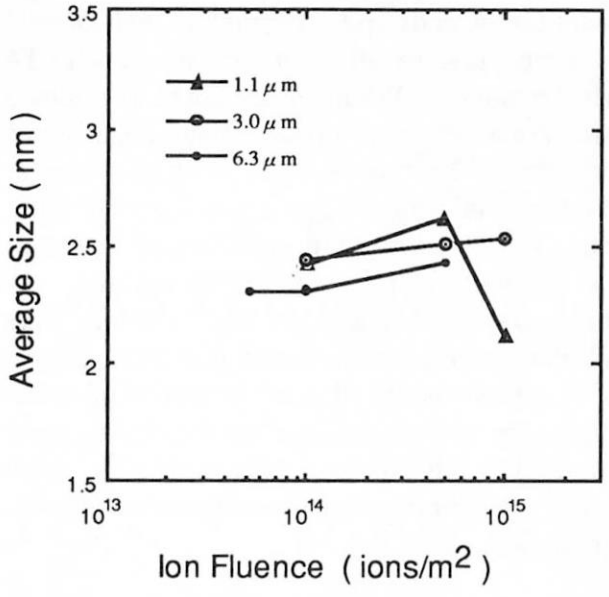


Figure 3. Dose dependence of average size of vacancy clusters in thin foil of gold irradiated with 170 MeV self-ions with 3 different plates of gold in front of the specimens.

4. Publication

1) N. Ohtake, Graduate Thesis of the University of Tokyo, "Cascade Damage Structure by High Energy Self Ion Irradiation" (in Japanese) (March, 1995)

2) N. Sekimura, Y. Kanzaki, N. Ohtake, J. Saeki, Y. Shirao, S. Ishino, T. Iwata, A. Iwase and R. Tanaka, to be presented in ICFRM-7 "High Energy Cascades as Studied by High Energy Self-ion Irradiation", to be published in Journal of Nuclear Materials

セラミックス材料の微細構造へのイオン照射効果

研究代表者　坂　　公恭（名古屋大学工学部）
研究協力者　黒田光太郎、佐々木勝寛（名古屋大学工学部）
野田健治、片野吉男、中沢哲也（日本原子力研究所材料研究部）

1．はじめに

セラミックス材料の照射効果についての基礎的知見は、核融合炉材料の開発に必要であるばかりか、イオン注入やイオンミキシングなどによる表面改質や新材料創製技術においても不可欠である。本研究においては、高エネルギーのイオン照射によって導入されるセラミックス材料における微細構造変化を種々の電子顕微鏡法を用いて解明することを目的としている。

核融合炉の照射環境を模擬するために、原研高崎研究所に昨年度新たにトリプルビーム照射実験装置が設置された。本年度はこの装置によって3種類のイオンの同時照射を行った試料の微細構造変化を調べた。

2．実験方法

試料には窒化アルミニウム（AlN）多結晶体を用いた。照射用試料ホルダーに合わせて、3mmφのディスク（厚み約200μm）を7枚作成し、表面を鏡面研磨で仕上げた。このうち3枚の平面観察用の試料には裏面からディンプルを付けた。これらの試料に対して2.4MeVのO^+および250keVのH^+、450keVのHe^+を600℃で同時に照射した。照射量は$2x10^{20}$ ions/m^2であった。透過電子顕微鏡による平面観察用試料の作成ためには、アルゴンイオンによるバックシニングを行った。断面観察用試料の作成には、最近電顕試料への適用が始められた集束イオンビーム（Focused Ion Beam, ＦＩＢ）加工装置を利用した。ディスクからダイヤモンドカッターで、幅約0.1mm、長さ約2mmの小片を切り出し、図1に示すように、一部を切断した単孔メッシュに固定した。ＦＩＢ装置によって、30kVのGaイオンで試料表面から約10μmの深さまで薄片化をした。Gaイオンによるスパッターから試料表面を保護するためにあらかじめタングステンを蒸着しておいた。得られた試料を200～300kV級の分析型顕微鏡で観察した。

3．結果

ＦＩＢによる約5x5μm^2の範囲の断面観察用試料は約半日で作製できた。これまで行われてきたイオンミリングによる方法よりも、試料作製は容易になり、作製時間は大幅に短縮された。図2に試料表面近くの明視野像を示す。矢印の間の部分で、試料表面から約1.5～1.8μmのところに帯状に歪コントラストが存在している。このコントラストの分布は表面形状を反映している。EDEP-1コードによる損傷率（dpa）の計算によると、最大の損傷率が出現する表面からの深さは、O^+、H^+、He^+に対してそれぞれ約1.5μm、1.5μm、1.3μmであり、観察結果とかなりよく対応している。帯状の歪コントラストの高倍率像を図3に示す。高密度の欠陥が認められ、トリプルビーム照射によって形成されたと判断される。ＦＩＢ加工に用いられた30kVのGaイオン照射によって欠陥が導入されることが懸念されたが、それによっては、本来のイオン照射によって形成された欠陥は観察不能にならないことが明らかになった。

4．成果の発表

1）作石ほか、１９９５年日本金属学会春期大会

研究施設と装置名
TIARA　トリプルビーム照射実験装置

研究分野
照射損傷

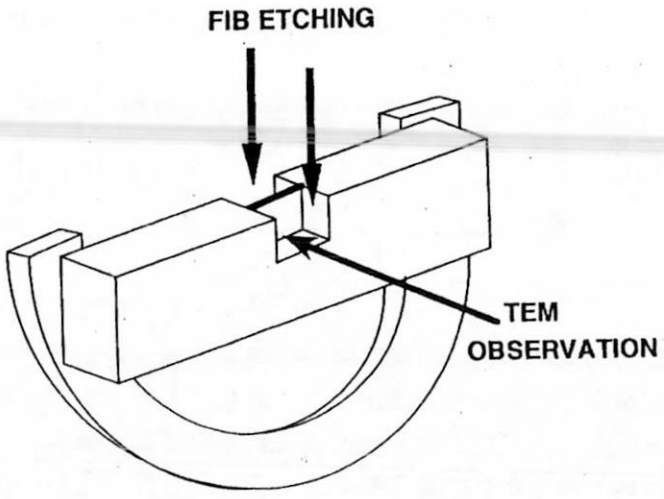


図１　ＦＩＢ加工した断面透過電顕試料の模式図

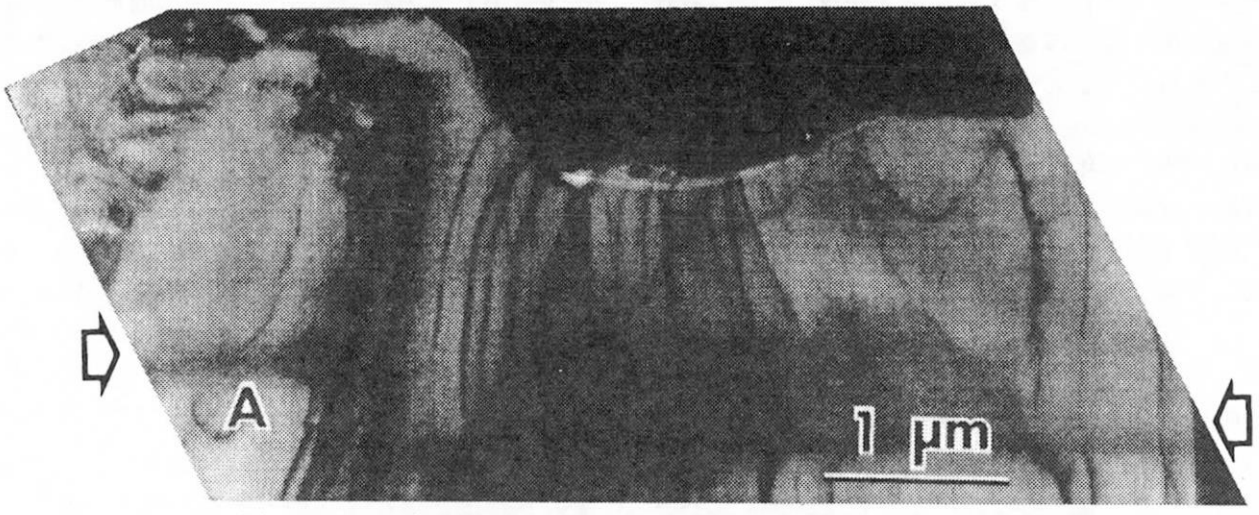


図２　トリプルビーム照射したAlN断面観察像（明視野像）

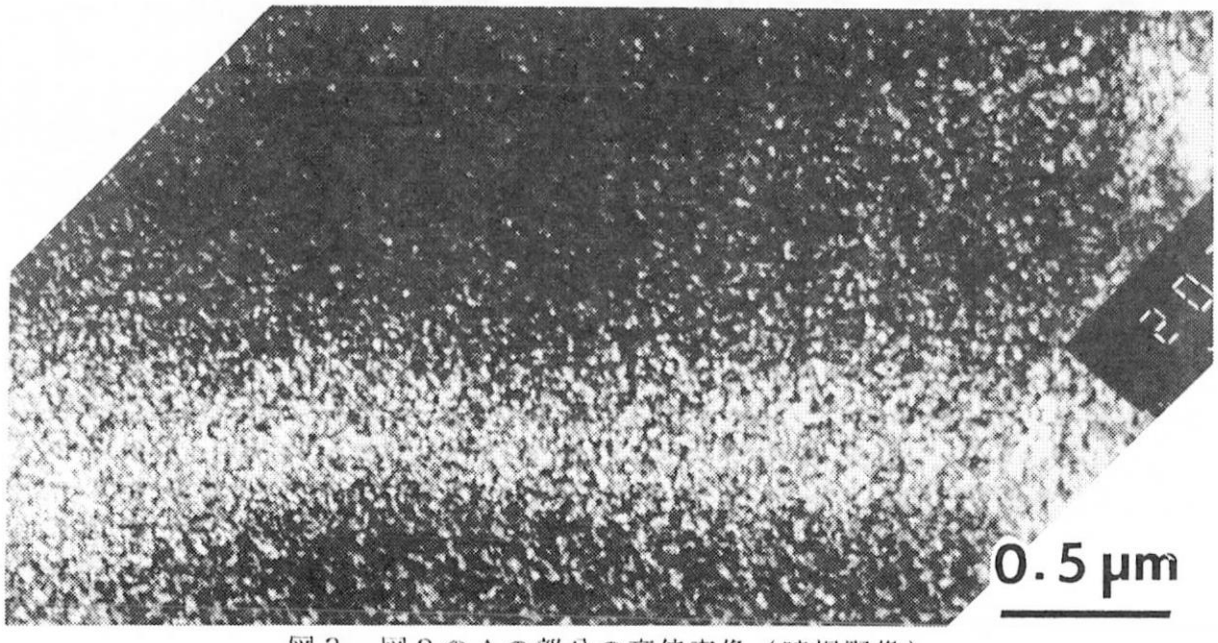


図３　図２のＡの部分の高倍率像（暗視野像）

Application of the Multiplex Surface Processing for Nitridation of Pure Iron
複合材料加工法の純鉄への適用

Masanobu Nunogaki, Toichi Okada,
Hiroshi Naramoto[1], Hidefumi Takeshita[1], Yasushi Aoki[1], Shunya Yamamoto[1]
ISIR, Osaka University
[1]Takasaki Establishment, JAERI

1. Introduction

The multiplex surface processing has been carried out for nitridation of pure iron. The new process was composed of a preceding irradiation with an ion beam or a relativistic electron beam and the subsequent nitridation as the main processing. An irradiation acted to distribute impurities or defects in a sample surface, and resultantly decreassed the activation energy for nitridation. Especially, in the case of ion implantation, the phase state of nitrogen compound of iron and its thickness varied sensitively depending on the kind of ion species and a beam fluence.

2. Experimental results

By applying a sequence of new process for nitridation of pure iron, the hardness and thickness of nitrogen compound layer was controllably improved. The variations of hardness vs. the thickness of nitrided layer were drawn in Fig.1. Each plot of hardness represented the ratio of the modified hardness to one of raw iron. As shown in the figure, hardness and thickkness varied sensitively depending upon ion species and ion fluence. The curves (a) and (a') show the typical hardness changes against the depth of compound layer measured from the surface nitrided for 1 and 2 hours, respectively, without any irradiation. The curves (b) and (c) show the hardness changes of the samples nitrided for 1 hour each after 25 keV-Ni-ion irradiation up to a fluence of 1 x 10^{16} and 7 x 10^{16} ions/cm^2, respectively.

The curve (d) shows another example of increasing thickness and hardness of nitrided layer irradiated with MeV-order electron beam. The thickness reached 60 μm only for 2 hrs nitridation. The peculiarity was of the hardness, that is, the maximum hardness at the depth of about 15 μm was about 7 times larger than one of raw iron and about 1.5 times larger than one of the layer nitrided with the Ni-ion irradiation.

By analyzing the components of the sample nitrided with and without the electron beam irradiation with XPS, the abundance ratio of nitrogen contained in the nitrogen compound layer formed after the electron beam irradiation was made clear to be rather decreased, however, the depth of nitrogen distribution was expanded.

To distinguish the role of Ni-ion beam irradiation, N_2- and Ar-ion was pre-irradiated. The results were shown in the curves (e) and (f), respectively.

Facilities and Instruments
Tandem Accelerator
(Takasaki Estab.)

Research Field
Surface Modification

The effects of N_2 - ion irradiation on increasing hardness and thickness were detected at a higher ion fluence over $5x10^{18}$ ions/cm^2. The maximum hardness was almost at the same level with Ni -ion irradiation, however, the thickness of Fe_4N, γ'-phase layer was rather thin. It was not explained reasonably yet.

The curve (f) indicated that Ar-ion irradiation was almost ineffective on increasing hardness and thickness of modified layer .

From the phase diagram of Fe-N two elements and the abundance ratio of components in the nitrided layer , it was kown that the ε - phase layer was formed merely at the outermost surface. The decrease of the relative hardness at the outermost surface as seen in the curves (a'), (c) and (e) indicated the formation of $Fe_{2\sim3}N$, ε - phase layer at the outermost surface. These variations instructed that the ion species and fluence were able to control the thickness of ε - phase layer, whose hardness was less than one of γ' - phase layer. The mechanism of these thickness and phase changes was not understand yet experimentally. It is noteworthy from the industrial point of view that the selective formation of thick γ'-layer at the surface of iron is useful to increase the wear-resistance of tools and to perform the accurate surface processing of machinery.

From these results, it was summarized that the Ni-ion irradiation had a role to decrease the activation energy for the absorption , and that the electron beam irradiation mainly acted to assist the diffusion of nitrogen atoms in the surface layer due to creation of the irradiation-induced defects.

3. Conclusion

The multiplex surface processing composed with the preparative irradiation of 25keV-Ni-ion beam or 20MeV-electron beam as the first process and the subsequent nitridation as the main one was useful to form the nitrogen compound layer in the surface of pure iron. Further investigation will be continued to analyze the mechanism of enhanced-nitrogen absorption by the irradiation.

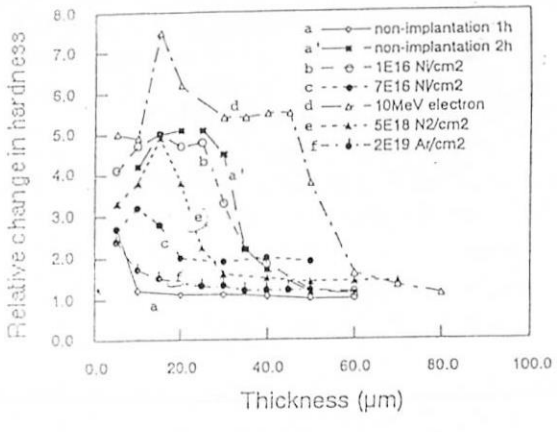


Fig. 1 Typical characteristic curves obtained by applying the multiplex surface processing for nitridation of pure iron.. Irradiation of 20MeV-electron beam or 25keV-Ni-ion beam was eminently effective on increasing the thickness of nitrogen compound layer formed with the subsequent nitridation treatment.

高エネルギー鉄イオンによる合成石英ガラスの照射損傷

Radiation Damages in Synthesized Silica Glasses Induced by High Energy Fe Ions Irradiation

S.Nasu[1],S.Oonishi[1],K.Nishiwaki[1],R.Fujimori[1],H.Nanto[1],R.Yamamoto[1]
H.Takeshita[2],Y.Aoki[2], S.Yamamoto[2] and H.Naramoto[2]
[1]Kanazawa Institute of Technology,7-1 Ohgigaoka Nonoichi, Ishikawa, 921 Japan
[2]Japan Atomic Energy Research Institute,Takasaki, Gumma, 370-12 Japan

1.Introduction

Silica glasses have been used for the transmissive and reflective optical materials, the envelops of the special lamps, the high temperature furnace materials for semiconductors, the cores and the claddings of glass fiber waveguides, and the gate, field, and passivation layers of silicon based metal-oxide-semiconductor devices. In many these applications, resistance to ultraviolet lights, x-rays, γ -rays, and particle radiations is required. In the light of the above background, Fe^{+2} ions with 5.5 MeV were irradiated into synthetic silica glasses of SK1300 (type III) and SK1310 (type IV) in attempt to bring about radiation damages at near surfaces of these silica glasses, and optical defects in each type of silica glasses were studied by means of OA and PL measurements at room temperature (RT) after Fe^{+2} ions irradiation before and after annealing to 650° C.

2. Experimental

Commercially available synthetic silica glasses, SK1300 (type III, OH content : ~ 200 wppm) and SK1310 (type IV、 OH content :below 5 wppm)were used as samples. These samples were irradiated at RT with 5.5 MeV Fe^{+2} ions at a fluence of 3×10^{16} ions/cm^2 using the TIARA 3MV tandem accelerator in JAERI, Takasaki. The irradiation beams with currents of about 200 nA were scanned on the surfaces of the samples to give homogenious fluences. The nominal irradiation fluences were determined by charge integration. Temperature of the sample holder was not monitored during irradiation. From the experimental results mentioned below, it is suggested that the radiation heating of the samples was not serious.

All optical measurements were made at RT. The OA spectra in the visible and ultraviolet region (6.2~1.5 eV) were obtained with a Hitachi U-3300 double beam spectrophotometer. The continuous wave PL and PL excitation(PLE) spectra were obtained with a Hitachi F-3010 fluorescence spectrophotometer. After optical measurements, the samples were

Facilities and Instruments
TIARA 3MV Tandem Accelarator

Research Field
Ceramics, Radiation Damages

subjected to isothermal annealing procedures at temperatures from 100° C to 650° C, taken each step for 30 minutes in air, and further optical measurements were made after annealing.

3. Results and Discussion

Before irradiation, any OA peaks were not observed in the wavelength range of 6.2 eV and 1.5 eV for each type of the samples. After irradiation, a relatively strong OA peak at 5.1 eV was clearly observed on the tail of stronger OA above 6.2 eV and a weak OA shoulder around 5.8 eV, which seem to be due to the 7.6 eV and the E' center respectively, for each type of the samples as shown in Fig. 1. Figure 2 shows typical example of the continuous wave PL spectra of SK1300 excited by 5.1 eV light and the PLE spectra monitored at 4.3 eV and at 2.7 eV, respectively. A large PL peak at 4.3 eV and a small one at 2.7 eV were clearly observed, and the maxima of 4.3 and 2.7 eV PLE have the same peak energy, indicating that the PL bands at 4.3 eV and at 2.7 eV are due to the same defect center, that is, the same oxygen vacancy. It is known that the $B_2\alpha$ band is intrinsically observed in extrinsic oxygen deficient silica glasses with the weak and strong OA around 5.1 eV and 7.6eV, and the strong and weak PL around 4.3 eV and 2.7 eV[1~8]. Therefore, the OA peak at 5.1 eV and the PL peaks at 4.3 eV and 2.7 eV obtained in this study can tentatively be attributed to the $B_2\alpha$ band due to the oxygen vacancy ($\equiv Si-Si\equiv$). Figure 3 shows annealing curves of the OA peaks at 5.1 eV of SK1300 and SK1310. The OA peaks decreased to the tail level of the OA above 6.2 eV, that is, the OA above 6.2 eV was still observed even after annealing to 600° C, indicating that the origin of the 5.1 eV OA band is different from that above 6.2 eV band. This is consistent with the result by Imai et al. [2], if the above 6.2 eV band is the 7.6 eV band. It is noticed that the 5.1 eV OA band induced by ion irradiation decreases after heat treatment above 100° C in air. This behavior is in marked contrast to the 5.1 eV OA band with no bleaching after annealing to 650 ° C in air in oxygen defficient silica glasses. The oxygen vacancy of the $B_2\alpha$ band is formed in oxygen hypo-stoichiometric, that is, oxygen deficient silica glasses, while in this study, oxygen vacancies of the extrinsic $B_2\alpha$ band induced by ion irradiation are formed in stoichiometric silica glasses. In stoi-chiometric silica glasses, it is easy for recoiled oxygen to resume the original bond after annealing at relatively low temperatures, while there are no extra oxygens to make silicon-oxygen-silicon bonds in oxygen hypo-stoichiometric silica glasses. Figure 4 shows the annealing behavior of the PL peaks at 4.3 eV for each type of the samples. The PL peaks show a monotomous decrease after annealing to 350° C. After further annealing to 650° C, the PL peaks of SK1300 with higher OH content

annihilate with a weak maximum, while those of SK1310 with lower OH content increase to a small constant value.

4. References

[1] H.Nagasawa, Y.Hoshi and Y.Ohki, Jpn.J.Appl.Phys. 26 (1987) L554.

[2] H.Imai, K.Arai, H.Imagawa, H.Hosono and Y.Abe, Phys.Rev. B38 (1988) 12772.

[3] R.Tohmon, H.Mizuno, Y.Ohki, K.Sasagane, K.Nagasawa and H.Hama ,Phys.Rev. B39 (1989) 1337.

[4] R.Tohmon, Y.Shimogaichi, H.Mizuno, Y.Ohki, K.Nagasawa and Y.Hama, Phys.Rev.Lett. 62 (1989) 1388.

[5] H.Nishikawa,R.Nakamura, R.Tohmon, Y.Ohki, Y.Sakurai, K.Nagasawa and Y.Hama, Phys.Rev. B41 (1990) 7828.

[6] H.Nishikawa, T.Shiroyama, R.Nakamura, Y.Ohki, K.Nagasawa and Y.Hama, Phys.Rev. B45 (1992) 586.

[7] K.Awazu, H.Hosono and H.Kawazoe, SPIE 2044 (1993) 78.

[8] Y.Sakurai, K.Nagasawa, H.Nishikawa and Y.Ohki, J.Appl.Phys. 75 (1994) 1372.

5. Publications

[1] S.Nasu et al., SHIM-95, P-60 (Caen, France, May 1995)

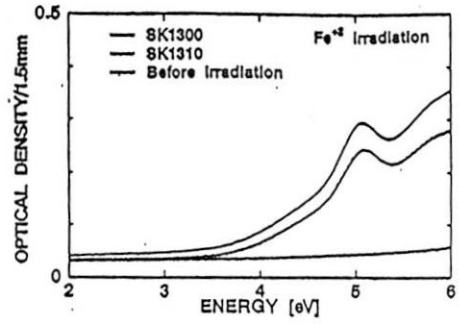


Fig.1 OA spectra of SK1300 and SK1310 before and after 5.5 MeV Fe^{+2} ions irradiation.

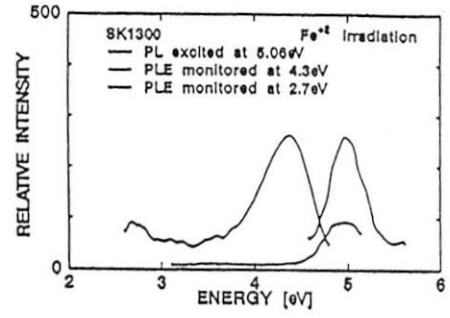


Fig.2 Continuous wave PL spectra excited by 5.1eV light and the PLE spectra monitored at 4.3 eV and at 2.7 eV after irradiation for SK1300.

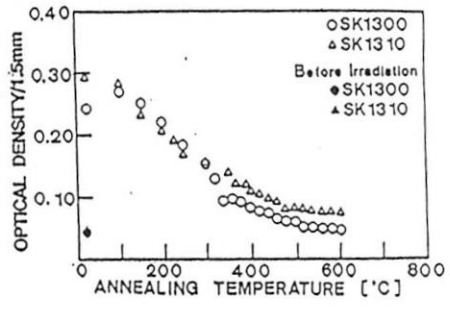


Fig.3 Annealing behaviors of OA peaks at 5.1 eV for SK1300 and SK1310.

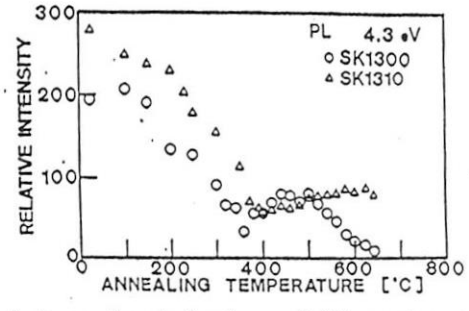


Fig.4 Annealing behaviors of PL peaks at 4.3 eV for SK1300 and SK1310.

チタンおよびチタン基金属間化合物における拡散の研究
Study of Diffusion in Titanium and Ti-based Intermetallic Compounds

研究代表者　中嶋英雄（岩手大学　工学部）
関根俊明（日本原子力研究所　アイソトープ部）
研究協力者　野中勝彦、　山口明
W.シュプレンゲル（岩手大学　工学部）
重田典子
松岡弘充（日本原子力研究所　アイソトープ部）

1．はじめに

チタン合金やチタンをベースとする金属間化合物には優れた耐熱強靭性を示すものが多々あり、航空宇宙用機器を始めとする種々の構造材料あるいは機能性材料として注目されているが、その基礎的な物性への理解が不十分なために、その発展が阻止されている。本研究では、基本的な物性の１つである構成元素の自己拡散係数を測定しその機構を解明することによって材料設計への重要な指針を提供しようとするものである。ところで、チタンおよびチタン基金属間化合物における拡散で重要なのが、チタンそのものの自己拡散であるが、従来、チタンの放射性同位元素の製造は容易ではないために測定はほとんど行われていないのが現状である。そこで、本研究では、原研高崎研のAVFサイクロトロン・照射装置を用いて^{45}Sc(p,2n)^{44}Ti反応を利用して^{44}Tiを製造する。この^{44}Tiをトレーサーとして純チタン単結晶、チタンアルミナイド(TiAl,Ti_3Al),CoTi,Co_3Tiにおけるチタンの自己拡散係数を系統的に測定し、それらの拡散機構を解明することを目的とする。さらに、これらのTiの自己拡散係数と相互拡散係数のデータが既知ならば、Darkenの式を用いてもう１つの構成元素の自己拡散係数を導出することが可能である。本研究ではチタンアルミナイドTiAlおよびCoTi単相における相互拡散係数の測定を行い、Alなどの未知の構成元素の自己拡散係数の値を決定する試みを行ったので、併せて報告する。

2．チタンアルミナイドTiAlおよびCoTi単相における相互拡散の研究

組成の異なる合金の拡散対を作製し、所定の温度で所定の時間、アニールした後の濃度分布をX線マイクロアナライザーを用いて測定し、相互拡散係数を決定した。測定した濃度分布の１例を図１に示した。この分布は誤差関数によくフィットすることがわかった。TiAlおよびCoTi単相における相互拡散係数の温度依存性をそれぞれ図２および図３に示した。共に、本研究結果はアレニウスの式に従うことが判明した。図中の従来の多相拡散から求めた相互拡散係数（図２では平野らのデータ、図３ではvan der Stratenらのデータ）には短回路拡散の影響が含まれていて信頼性に欠けるものであることを本研究で明らかにした。TiAl単相における相互拡散係数とTi

研究施設と装置名
高崎原研　AVFサイクロトロン

研究分野
RI製造・核化学

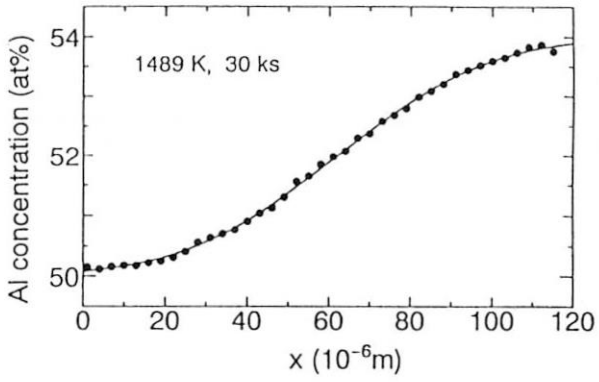


図１　TiAl単相における相互拡散濃度分布

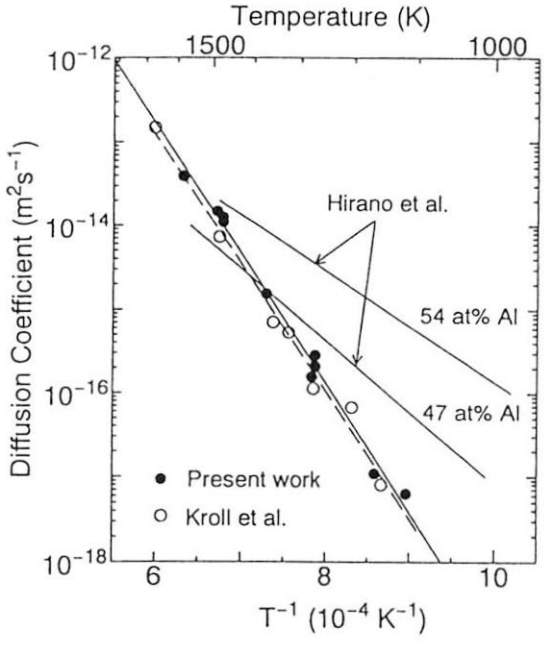


図２　TiAl単相における相互拡散係数の温度依存性

の自己拡散係数とがわかれば、次のようなDarkenの式を用いて未知のAlの拡散係数を決定することができる。

$$D_{AB} = (N_A D_B^* + N_B D_A^*)\Phi S \qquad (1)$$

ここで、N_iおよびD_i^*はそれぞれi成分のモル分率およびトレーサー拡散係数である。また、Φは合金の熱力学的因子であり、Sは拡散の相関因子に関係したものである。この（１）式に基づいてAlのトレーサー拡散係数を導出した結果を図４に示した。

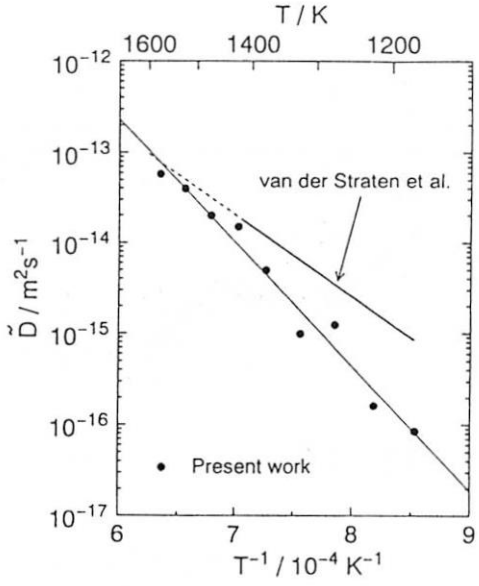


図３　CoTi単相における相互拡散係数の温度依存性

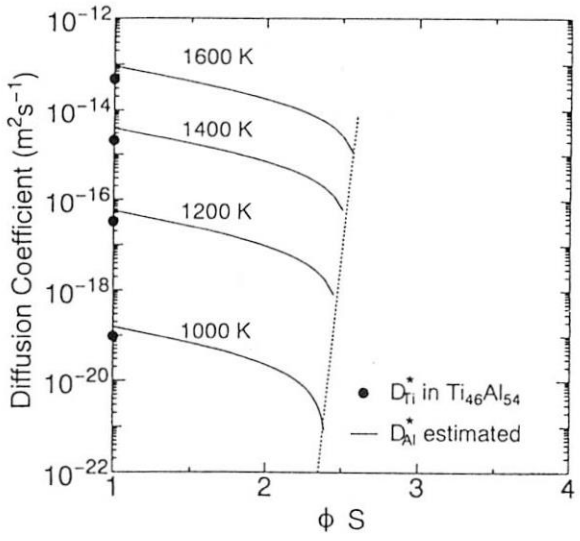


図４　拡散係数とΦSとの関係

３．AVFサイクロトロンによる^{44}Tiの製造のための実験

原研高崎研のAVFサイクロトロンを用いて^{45}Sc(p,2n)^{44}Ti反応を利用して^{44}Tiを製造した。この製造手順は次の通りである。Sc_2O_3ターゲットに20MeVのプロトンビームを１μA、３０分間照射し

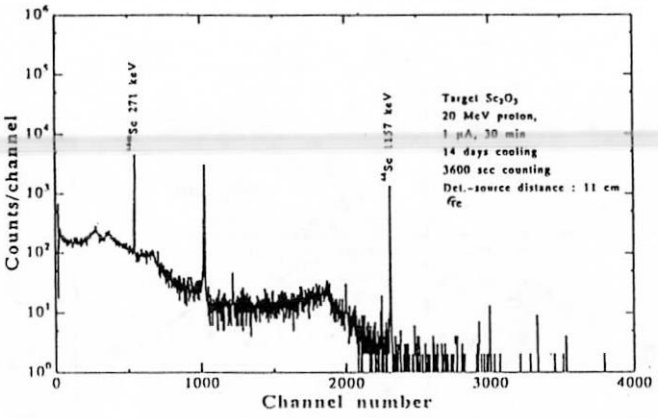


図５　精製された^{44}Tiのエネルギースペクトル

た。１４日間冷却した後、Scとの分離操作、陽イオン交換などの処理を行い$TiOCl_2$を精製した。^{44}Scと^{44}Tiとは放射平衡の関係にあるので、図５に示したように^{44}Scおよび^{44m}Scのγ線ピークから^{44}Tiの存在を確認することができた。

４．まとめおよび今後の方針

平成６年度にはAVFサイクロトロンを用いて^{45}Sc(p,2n)^{44}Ti反応を利用して^{44}Tiを製造することができた。平成７年度から、高崎研において^{44}Tiを取り扱うための条件が揃い本格的な製造実験に入れる見通しができたので、数１０μCi程度の^{44}Tiの製造を目指すと共に、上記材料中の拡散実験を遂行する予定である。

５．文献

1) W.Spregnel, N.Oikawa and H.Nakajima, "Single-phase interdiffusion in TiAl", Intermetallics (in press).

2) W.Sprengel, T.Horikoshi and H.Nakajima, "Single-phase interdiffusion in intermetallic compound CoTi", Scripta Metallurgica et Materialia (submitted).

Development of a High-precision Beam Profile Monitor
高性能ビームプロファイルモニターの開発

高エネルギー物理学研究所(KEK)：小林　仁　浦野隆夫　栗原俊一　諏訪田剛
日本原子力研究所　高崎研究所：田中隆一　岡田漱平　益野真一　青木康

はじめに

加速器の応用範囲がひろがるにつれ、ビームの質（エミッタンス）の向上が重要な問題となっている。ビームの質を向上させるためにはエミッタンスが正確に測定できることが重要であるが、それには、ビーム径が正確に測定されなければならない。

入射部がビームの質に与える影響は非常に大きいといわれている。KEKではビームの形状をできるかぎり正確に追跡したいということが動機になって、10 μm 厚で発光時定数が立ち上がり350 ps のプラスチック・シンチレータを用いたビームの平行度を測定するエミッタンス測定装置を開発した[1]。これは現在 LaB_6 カソード、BI カソードによる高輝度電子銃開発に用いられている。平山によるEGS4 の計算結果 [2] でも裏付けられているが、200 keV の電子と蛍光体との相互作用を見るかぎり薄い蛍光体が必要である。400 μm のアルミナ中では電子は 20 μm のポリスチレン中に比べて径方向に発散しながら吸収されていく傾向を示している。ビームのスポットサイズで比較すると約２倍になっている。しかし、この10 μm 厚のプラスチック・シンチレータはその強度等を考慮して、実際に稼働しているリニアック中に挿入して常時使用するのには不向きと考えられる。

現在 2.5 GeV Linac で用いられている蛍光体は通称デマルケストという酸化物（主成分はアルミナでルビーに近い組成を持つ）である。これを蛍光体として使う上での問題点として残光があげられる。残光を避けるためにシャッターカメラを用いることがなされているが、材料の面から残光時間を短くする方法を検討することも必要である。材料の入手には現状で用いている 0.5 mm のデマルケストが最も薄いものであるので、これをさらに機械的な加工により薄く削る方法が考えられるがエレガントな方法ではない。パウダー状にしてセラミック基板に塗り付ける方法も考えられるが、長期にわたって安定して使用することを念頭におくと採用できない。したがって基板そのものを改質して発光特性を持たせる方法を検討した。すなわちビームを当てる基板、あるいはその表面を多結晶のルビーとすることができればその目的は達せられるはずである。通常ルビーは酸水素炎を用い、るつぼを使用せずに粉末状の酸化物を溶かしながら結晶支持棒の上に 単結晶を生成させていくベルヌーイ法とよばれる方法で作られている。スクリーンモニター用としては発光特性[3]を持つ部分は表面近傍だけでよく、それ以外はアルミナあるいはそれ以外の物質でも構わない。したがって金属のアルミニウムの表面を酸化させ、酸化膜の組成をデマルケストと同じ多結晶ルビーとすることが可能かどうかを試みた。

実験

金属のアルミニウム表面の酸化は色々な方法があるが、必要な酸化膜の厚さを確保できる方法（厚さ数10 μm ）として陽極酸化による酸化膜形成を選んだ。陽極酸化による酸化膜形成は1920年代より行なわれているが、その酸化膜の構造等についての知見が得られたのは比較的新しい。酸化膜の形成についての定量的なデータ[4,5,6] によれば 500 mA/cm_2 の電流密度で酸化時間60分まで酸化膜の厚さ 65 μm がほぼ比例関係にあることがわかっており、精度よく膜厚を制御できることが指摘されている。放射光実験施設の化学実験室で陽極酸化による酸化膜形成を行ない、厚さ数10ミクロン程度の酸化膜が均一にできることは確認した。

次の段階として発光特性を持たせることである。まず金属表面の酸化膜へのイオン注入の前段階として、アルミナ基板へのイオン注入を行なうこととした。いわゆるルビーは Cr^{3+} をモル比で 0.01 ~ 3 % 含む酸化アルミニウムの結晶である。したがってCr イオンを注入することとした。イオン注入量は前述のルビーの Cr 含有量を含んだ値でさらに現実的に可能なマシンタイムの範囲という条件がついたが Cr のドーズ量を 1×10^{12}個 / cm^2 から 1×10^{16}個 / cm^2 までを検討した。注入可能なイオン種およびビーム強度、ビームエネルギー等から日本原子力研究所高崎研究所のイオン照射施設を利用した。イオン打ち込みの深さは計算コード TRIM により 200 keV で約 960 A 、800 keV で約 3940 A と想定されている。装置の注入エネルギーの可変範囲の問題から Takasaki Ion Beam Implanter （

Facilities and Instruments
Tandem Accelerator (Takasaki Estab.)

Research Field
Accelerator Science, Materials Science

Danfysik 社製 200 keV のイオンビーム発生装置）およびペレトロン型タンデム加速器（アメリカ NEC 社製 9SDH-2 型）を用い、現在までに打ち込みエネルギー 200 keV, 800 keV の 2 種類の条件での注入を終えている。

結果

イオン注入の終了した試料を高エネルギー物理学研究所放射光実験施設のテストリニアックで予備実験として電子線で照射した。注入直後の状態では通常のアルミナに比べて発光量の大幅な増加は見られない。これは注入された Cr イオンがバルクの Al イオンと置換されていないことによると思われる。[7] 注入された Cr イオンは部分的に析出した形で格子間にあり、安定な位置に動いていっていないと考えられる。したがって今後約 1200℃でのアニールを行ない、置換位置にCr イオンが移った状態にした後電子線照射による発光特性を測定していく予定である。なお平成7年度の日本原子力研究所高崎研究所のイオン照射施設の実験課題では次の段階として金属のアルミニウム表面の酸化膜への Cr イオン注入を行なう予定である。

参考文献

[1] Y. Yamazaki, T. Kurihara, H. Kobayashi, I. Sato and A. Asami, Nucl. Instrum. & Methods in Phys. Res. A322 (1992) 139

[2] JLC-note No.35, 1992

[3] D.F.Nelson and M.D.Sturge, Phys. Rev. 137, 4A (1965) 1117

[4] D.G.W.Goad and M. Moskovits, J. Appl. Phys. 49 (5) (1978) 2929

[5] M.Miyagi et al., Applied Optics Vol.26, No.6, (1987) 970

[6] 斉藤光徳　他　光学　第21巻第5号（1992年5月）

[7] Naramoto et al., J.Appl.Phys. 54 (1983) 683

Nuclear reaction analysis of carbon in C-ion irradiated GaAs

半絶縁性ガリウムヒ素へのイオンビーム照射による電気的性質の改質

K. Kuriyama [1], Takashi Kato [1], K. Sakai [1],
S. Yamamoto [2], Y. Aoki [2], H. Takeshita [2] and H. Naramoto [2]

[1] *College of Engineering and Research Center of Ion Beam Technology, Hosei University, Koganei, Tokyo 184, Japan*

[2] *Department of Materials Development, JAERI, Takasaki 370-12, Japan*

1. INTRODUCTION

Carbon is a promising *p*-type dopant in GaAs based devices such as heterojunction bipolar transistors mainly because of its low atomic diffusivity in GaAs. High doping concentrations can be obtained by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) and ion-implantation. In C-ion implanted samples, however, doping efficiencies generally ranged only from 2 to 8 %, which is much lower than those of more conventional *p*-type implants such as Zn or Cd (approximately 100 % *p*-type activity can be achieved in Zn- or Cd-implanted GaAs for implantation doses of $< 10^{14}$ cm^{-2} after 800 to 900 °C anneal). Therefore, the distribution of carbon atoms in C-ion irradiated samples is important for an evaluation of the low doping efficiencies after annealing. Nuclear reaction analysis (NRA) was used to obtain the information of the carbon atoms in the C-ion irradiated samples.

2. EXPERIMENT

Materials used in this study were undoped (100)-oriented semi-insulating GaAs grown by the Czochralski (PCZ) method. These materials were *n*-type and contained EL2 defects at a concentration of $\sim 10^{16}$ cm^{-3}. 700 KeV ^{12}C-ions were irradiated at about 300 K using the 3MV-Tandem accelerator at Hosei University. A carbon dose was 5×10^{16} cm^{-2} which is a suitable dose to make a distinction between the irradiated C and the surface contamination of C. Rutherford backscattering spectrometry (RBS) methods are not sensitive to impurities with low atomic number, such as carbon, because the backscattered yield from such impurities is small, and it overlaps with the larger signals from the Ga and As in the substrate. Consequently, NRA was employed in this study using the $^{12}C(d, p)^{13}C$ reaction since the high energy product, a 3.1 MeV proton, can be detected without interference with the Ga and As signals. For the NRA measurements, a beam of 1.3-MeV deuterium ions with a current of ~3 nA, a net deuterium dose of 10^{14} cm^{-2} and a diameter of ~1 mm was used. The NRA experiments were performed using the 3MV-Tandem accelerator at JAERI. In the NRA system a Mylar film of thickness of ~7 mm was located in front of a proton detector to prevent the incident the deuterium beam.

3. RESULTS AND DISCUSSION

A typical RBS spectra for 1.5-MeV $^4He^+$ ions incident along a <100> channeling and a random direction after C-ion irradiation shows an excellant crystal quality with a minimum backscattering yield of ~4%. A typical RBS spectra for 1.3-MeV deutrium beams incident along a <100> channeling and a random direction after C-ion irradiation shows the variation of RBS yield ranging from the surface to about 1 μm (see Fig.1), but the amorhous layer was not formed by the C-ion irradiation. In a 600 °C annealed sample, the alingned yeild in the irradiated layer except for the surface region was slightly low in comparison with that of as-irradiated sample, indicating the recover of the crystallinity due to the annealing.

Figure 2 shows the nuclear reaction yield as a function of channel number obtained from the C-irradiated GaAs with the ion beam aligned with the [100] (surface normal). The net yield of the random carbon signal is proportional to the total carbon concentration. Channel numbers correspond to smaller depth below the sample surface. The aligned spectrum of as-irradiated sample is coincident with the random spectrum, indicating that the irradiated carbon ions are located at the random lattice sites.

In a 400°C annealed sample (see Fig.2), the nuclear reaction yield separates clearly two peaks in comparison with that of the as-irradiated sample. This behavior shows the reconstruction of carbon atoms in the irradiated layer. Furthermore, the spectra of the NRA shift to the surface in comparison with those of the as-irradiated sample, indicating the migration of the carbon

Facilities and Instruments
3MV-Tandem Ion Beam Irradiation system

Research field
Solid State Physics

atoms toward the surface direction. The random spectrum observed here is similar to the NRA one measured in MOCVD C-doped epilayers. The irradiated carbon, therefore, is distributed homogeneously in the irradiated layer. However, we can see an important difference between the random and aligned spectra. In comparison between the aligned and random yields, the aligned yield near the interface between the irradiated layer and substrate decreases, indicating that the irradiated carbon near the interface is located at substitutional sites. On the other hand, the aligned yields between ~475 and ~485 channels increase in comparison with those of the random yields. This may suggest that a part of the carbon atoms in this region is located at interstitial lattice sites. In the surface region, the lattice location of the carbon atoms were not changed by annealing.

In a 600°C annealed sample, the aligned and random spectra of NRA is similar to those of the 400°C annealed sample essentially (see Fig.4). The carbon atoms also show the slight shift toward the surface direction. Furthermore, the NRA yields near 500 channel decrease in comparison with those of the 400 °C annealed sample, suggesting the carbon migration from the surface region. The aligned yields from ~480 to ~490 channels are also beyond the random yields. It is suggested that the interstitial fraction of carbon atoms increases in this region and the accumulated layer of carbon such as a cluster may be formed.

Further studies of NRA measurements in the C-ion irradiated GaAs are required for the establishment of the movement of carbon atoms due to the annealing and the confirmation of the reproducibly of the NRA data.

4. Publication

1) K. Kuriyama, Takashi Kato, K. Tomizawa, Yukimi Takahashi, Y. Aoki, H. Takeshita, S. Yamamoto and H. Naramoto, in *Proceedings of the 9th International Conference on Ion Beam Modification of Materials* (IBMM'95), Australia, February 1995 (In press).

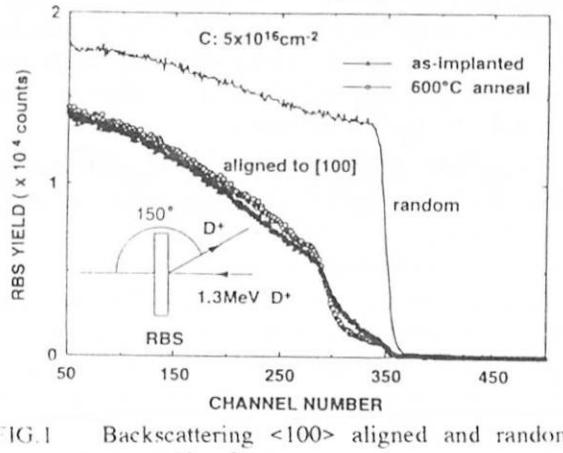


FIG.1 Backscattering <100> aligned and random spectra for 5 x $10^{16}cm^{-2}$ C-ion irradiated GaAs using 1.3 MeV D^+ ions as an incident beam.

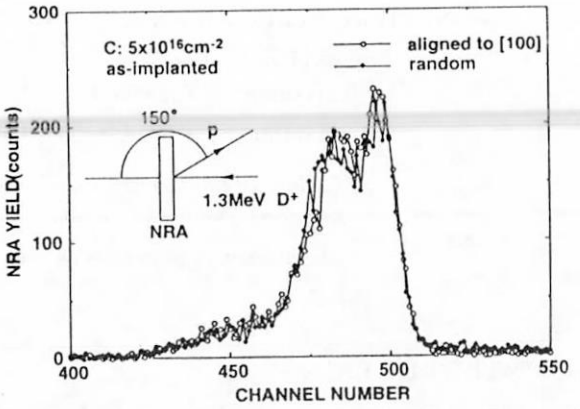


FIG.2 Nuclear reaction yield as a function of energy (shown as channel number) obtained for an as-irradiated sample (5 x $10^{16}cm^{-2}$ C) using 1.3 MeV D^+ ions as an incident beam.

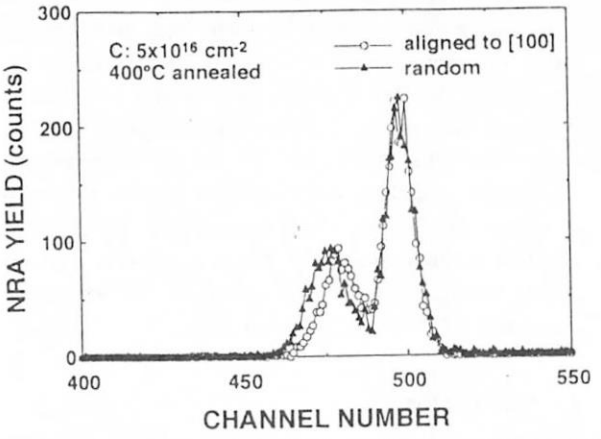


FIG.3 Nuclear reaction yield as a function of energy (shown as channel number) obtained for a 400 °C annealed sample (5 x $10^{16}cm^{-2}$ C) using 1.3 MeV D^+ ions as an incident beam.

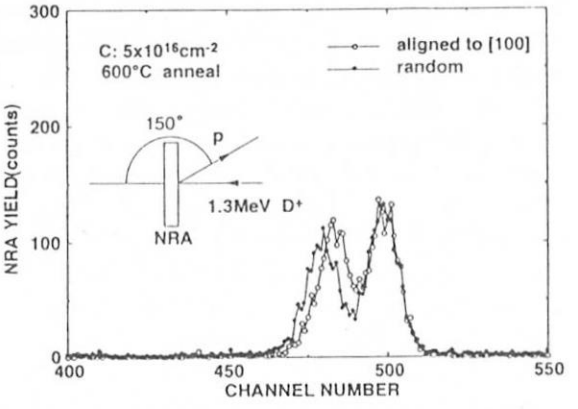


FIG.4 Nuclear reaction yield as a function of energy (shown as channel number) obtained for a 600 °C annealed sample (5 x $10^{16}cm^{-2}$ C) using 1.3 MeV D^+ ions as an incident beam.

プロジェクト共同研究（バックエンド化学）

バックエンド化学研究

総括責任者　田中　知（東京大学・工学部 システム量子工学科　教授）

核エネルギーの開発利用において、バックエンド化学のしめる役割は大きい。すなわち、発電所や再処理工場より発生する放射性廃棄物の処理・処分技術の確立、高度化再処理技術とアクチニドリサイクル、新型核燃料の開発と利用が現在、およびこれからの核エネルギー開発において重要な点である。これらを有効かつ、高度に行なうには先駆的、基礎的研究に基づく展開が必要である。更に、核分裂現象の研究、新核種の提案などの核化学的研究もこれらを支えるものとして重要である。これらの基礎的研究は大学の使命であり、関心のある研究者も多い。しかし、大型の研究装置を有しない事、各大学で放射性元素（特にアクチノイド元素）を使用しての実験的研究は困難な事より、それらを有する日本原子力研究所との共同研究は有効である。この時、注意すべき点が２つある。１つは、その研究テーマが原研側としても関心のあるものである事、今１つは、大学においても、それに応しい研究設備を維持、発展させるための努力を引き続き行なう事である。

このような観点に基づき、バックエンド化学の研究テーマが大学・原研研究者の協議で検討され、実施されてきた。なお、研究の有効な推進のために、４つのグループに分けて行なっている。

TRUリサイクルのための核化学的研究では、原研タンデム加速器にオンライン質量分離器(ISOL)、レーザー核分光装置を付加したユニークな研究が注目される。これにより短寿命核種の測定が可能となり、平成６「ダイヤモンド膜の合成と物性評価」は報告書が出ていない。至急提出することが望まれる。6年度の研究により、新核種^{116}Tbが確認された可能性が高い。又、Smlの超微細構造と同位体シフトのシュタルク効果を測定する事ができた。核分裂機構の研究では、中性子不足アクチノイド核種の核分裂における原子核のエネルギー散逸の問題が注目されている。又、気相化学分離法の研究では、熱クロマトグラフ法による迅速分離に注目しての研究が行なわれ、平成６年度にはその有効性が確認され、来年度以降の進展が期待される。これらの核化学的研究は、日本では、適切な施設、装置がなかったために外国に比べて遅れていたが、この共同研究をバネにして研究の進展と研究者の拡大が期待される。

燃料・廃棄物の固体化学的研究の分野における特筆すべき事は、アクチノイド酸化物系の熱力学的性質に関する系統的な研究であり、平成6年度には，ThO_2, UO_2, PuO_2, NpO_2の格子定数の温度依存性より線膨張率、線膨張係数の正確な評価が行なわれた。また、セシウムウラネートサーメット燃料に関する研究や、核燃料中のＦＰのふるまい解析に資するための$BaPuO_3$, $SrPuO_3$, $BaUO_3$, $SrUO_3$の蒸気圧測定の研究以外に、燃焼による酸素ポテンシャルの変化を制御し高燃焼度照射挙動を改善する事を目的どしたMg, Ti, Nb添加UO_2の熱力学的性質、化学

的性質が平成６年度には特に調整と試料の特性評価に重点をおいて行なわれた。

再処理・廃棄物処理の基礎化学的研究においては、アンチモン酸塩イオン交換体によるアクチノイドの分離に関する研究と、界面電荷移動電極反応を基礎とするアクチノイドの溶液化学的研究が一応のまとめを得た。後者では、アクチノイドイオンの新分離法の提案やアクチノイドイオンセンサーの試作も行なわれるなど、この分野における研究の展開に果たした役割は大きい。また、再処理における水相での放射線効果を理解する基礎としてのアクチノイドイオンの酸溶液中における放射線誘起酸化還元反応の研究には、UO_2^{2+}, NpO_2^{+}の酸化還元に関する機構が詳細に調べられた。また、再処理プロセスの研究では特にReを用いたTcの分離に関する実験的研究が行なわれた。

廃棄物処分の基礎化学的研究においては、アクチノイドの固相への吸着やコロイドとの相互作用に及ぼす天然有機物の影響に関する研究が３件行なわれており、この分野における研究が軌道にのったと言えよう。また、核種の移行については鉱物の表面反応に注目しての研究が行なわれ、また、アクチニド含有ガラス固化体の浸出メカニズムに関する研究は、酸化還元雰囲気の影響に注目して行なわれ、多くの知見が得られた。さらに、ナチュラルアナログ研究も本グループの中で行なわれ、研究の巾が広がっている。

平成６年度における研究は、それぞれ、かなりの進展があり、平成７年度も順調に進んでいるが、各グループの中での議論がもう少し行なわれ、研究プロジェクトとしての成果が挙ればより有効に行なわれるものと思える。この意味で、各グループの研究の企画は、今後の課題となるであろう。

核分裂で生成する希土類核の崩壊に関する研究

名古屋大学大学院工学研究室研
河出　清、山本　洋、柴田理尋、浅井雅人
原研　塚田和明、長　明彦、篠原伸夫、飯村秀紀

1．目的

アクチノイド特にTRUの核分裂で生成する中性子過剰核の崩壊様式・核構造を調べ、事前に詳細な情報を得ておくことは今後の核燃料サイクルバックエンド化学の研究を推進していく上で必要とされる基礎データの蓄積に貢献する。TRU核種の核分裂では^{235}Uの熱中性子核分裂と比べると、質量数150以上の重い質量領域の核分裂質量収率が高い。これらの領域の核分光学的研究は対象とする核種が短寿命核なので、TRUをターゲットとしたオンライン質量分離器(ISOL)を必要とするが、Idahoの^{252}Cfの自発核分裂を用いたISOL[1]以外ほとんど無いのが現状である。

そこで^{235}Uの熱中性子核分裂では生成困難な質量数155以上の安定線から遠く離れた短寿命中性子過剰希土類核の核分光学的測定を行い核構造・崩壊データを得るため、アクチノイドをターゲットとした、原研タンデム加速器から得られる陽子または重陽子の引き起こす荷電粒子誘起核分裂を利用するガスジェット結合型オンライン同位体分離器の開発研究を進める。

2．実験と結果

1）ガスジェット結合型オンライン同位体分離器

ターゲットとイオン源一体型のISOLに比べ、ターゲットとイオン源を別々にしその間を細管（キャピラリー）で結ぶガスジェット結合型スキマー付きイオン源を採用することにした。これによってイオン源を扱う際の被爆線量の低減、加速器本体のアクチノイドターゲットからの保護、ターゲット箔へのイオン源の輻射熱の影響の除去、複数の箔よりなるターゲットの使用が可能になる、等方的に放出される核分裂片の収集効率の向上、など様々な利点がある。欠点としてはエアロゾルを含むガスによる反応生成物の移送に秒程度の時間がかかる点であるが、一体型イオン源でもキャッチャー箔で止められた反応生成物がイオン源の中に熱拡散してくるのに同じくらいかそれ以上時間がかかるので大きな欠点ではない。また、ここで対象とする質量数155以上の核分裂生成核種の予想される半減期は秒以上であるのでほとんど問題にならない。ガスジェット結合型ISOLで現在世界的に見てうまく機能しているISOLの一つに京大原子炉に設置されているKUR-ISOL[2]がある．そこで、スキマー付きイオン源本体は京大炉のKUR-ISOLのイオン源[3]を参考にして、図1に示すようなイオン源を試作した。スキマーは放射能の付着したエアロゾルとエアロゾルを移送する気体（アルゴン、窒素、ヘリウム等）を分離して、イオン源にエアロゾルだけを導入し移送ガスを除去するものである。これによりイオン源の真空度を保つことができる。移送ガスには反応槽の体積を小さくするため飛程を短くできるArガスを用いた。^{252}Cf線源を用いてガスジェットの移送効率の最適条件を実験的に探し、表１のような条件を設定した[4]。１枚の^{238}U箔を持つ反応槽を用いたオンラインテストによりガスジェット結合型イオン源が充分機能することを確認した。更に、取り出せる質量分離イオンビームの強度向上を目指して、複数の^{238}U箔を装着できる多層式ガスジェット型反応槽を試作した。図2に反応槽を示す。図3にJAERI-ISOLの全体を示す。

2）オンライン実験

タンデム加速器から得られる16MeV重陽子ビームを反応槽の中に装着された４枚の^{238}Uターゲット箔に当てた。質量数161までは実際に分離検出できた。 これはKUR-ISOLの^{235}U(n,f)反応から得られている実際上の上限の質量数157の生成物よりも更に質量数で４重い核分裂生成物が取り出せたことになり、荷電粒子誘起核分裂を利用するISOLが重い核分裂片の研究には有望であることが分かった。ただし、熱中性子照射と異なり、荷電粒子ビーム径を絞りすぎると、照射重陽子ビームにより^{238}Uターゲットが破損し期待どうりの強度が得られないので、照射ビームを絞りすぎないように気をつける必要がある。

さらに重い質量領域の核分光学的測定が可能かどうかを調べるために、新核種の探索を行った。図4に質量数166に合わせて、探索を行ったときのγ線スペクトルを示す。バックグランドを低減するためにβ線検出用1mm厚プラスチックシンチレーション検出器で同時計数したものである。はっきりと未知の76.6keVγ線のピークが見える。半減期はスペクトルマルチスケーリングの測定から約10秒である。このγ線は次のような事実から新核種^{166}Tbから放出されたものの可能性が高いと判断した。

（１）Dyの特性X線が見えている。
（２）β線と同時計数する。
（３）内部転換係数をγ線とDyのX線の強度比から求め

るとその多重極度はE2としも矛盾しない。

（4）^{166}Dyの$2^+ \rightarrow 0^+$遷移のエネルギー76.6keV[5]と誤差の範囲内で一致している。

（5）Tachibana等[6]の大局的理論で予想されている半減期90秒とは一桁以内で一致している。

（6）^{150}Ceの77keVの半減期は4秒であり、観測された約10秒とは異なる。

^{150}Ceの77keVについては以下のような事情がある。JAERIの質量分離器のイオン源の特性として、酸化物イオンがメタルイオンと同時にイオン化され出て来るのでA=150（核分裂片）＋16（酸素）の関係から、質量数150で半減期4秒の^{150}Ceが混じる。γ線スペクトルでもこの混入が見えた。

^{150}Ceはエネルギー的には丁度77keVのγ線を放出する。^{150}Ceから放出される他の強いγ線強度から推定すると新核種と思われる76.6keVγ線への^{150}Ceの寄与は極めて少ないと言える。

3．まとめと今後の展望

多層式ターゲット槽の開発により、強度の向上が実現できた。これによりガスジェット結合方式のオンライン同位体分離器が使えるようになった。予備的実験ではあるが、半減期約10秒の新しいγ線76.6keVが観測された。これは新核種^{166}Tbから放射されている可能性が高い。今後、更に確認の実験を行い新核種^{166}Tbであることを明らかにしたい．そして実用段階になったISOLを用いて系統的に質量数160近傍の核分光学的測定を行い、核構造・崩壊データを得る。

参考文献

(1)K.Okano et al., Nucl. Meth.186、113(1981), A.Taniguchi et al., Nucl. Instr. Meth. A351, 378(1994)

(2)R.C.Greenwood et al., Phys. Rev. C35, 1965 (1987).

(3)Y.Kawase et al., Nucl. Instr. Meth.B26,341 (1987).

(4)浅井、塚田、河出他10名；放射化学討論会（1994、9、静岡大）「ｶﾞｽｼﾞｪｯﾄ結合型ISOLｲｵﾝ源の開発」

(5)E.Kaerts et al., Nucl. Phys.A514,173(1990).

(6)T.Tachibana et al., Prog. Theor.Phts.84,641 (1990).

表1．ガスジェット結合型イオン源の動作条件

Aerosol material	NaCl	Aerosol heat temperature	680° C
Carrier gas	Ar	Gas flow rate	10 cm³/s STP
Volume of target chamber	160 cm³	Target chamber pressure	5x10⁴ Pa
Cappillary tube	1.6 mm ϕ x8 m	1 st skimmer chamber pressure	< 1 Pa
Ionization chamber pressure	$<10^{-4}$ Pa	Capillary / 1 st skimmer separation	5 mm
1 st /2 nd skimmer separation	9 mm	Acceleration volutage	30 kV
Ion source temperature	2450 K		

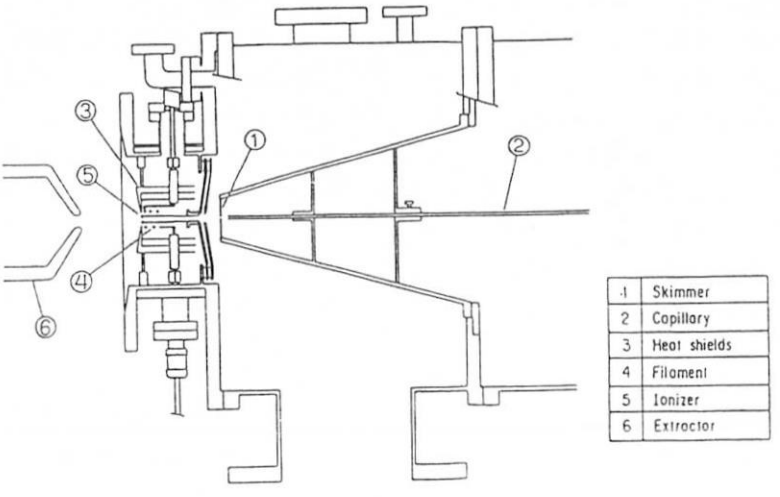


図1 ガスジェット結合型スキマー付きイオン源.

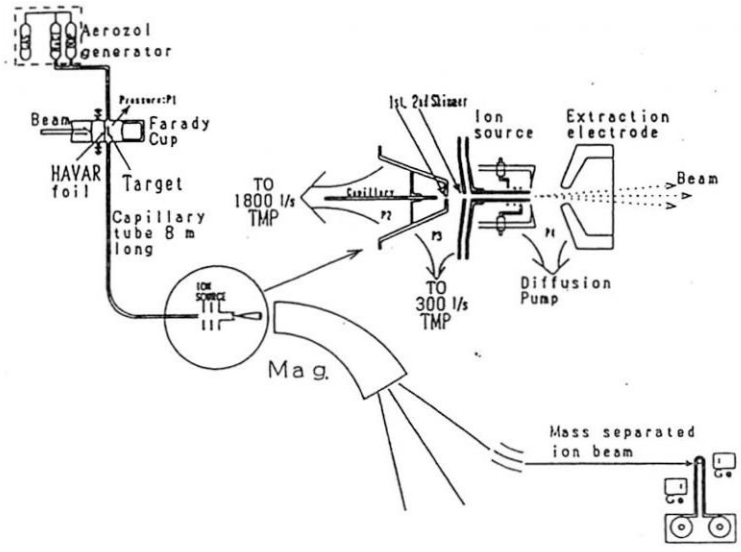


図2 ガスジェット結合型オンライン同位体分離器（JAERI-ISOL）全体図.

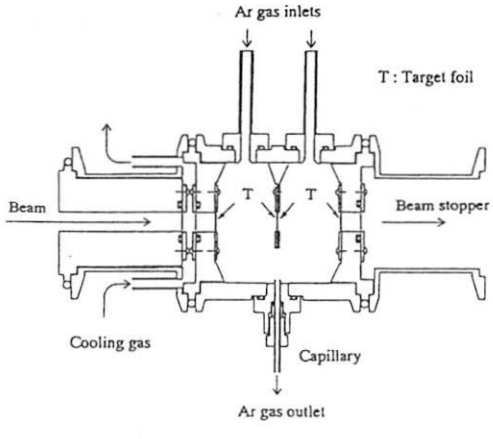


図3 多層式ターゲットシステム.
Tは238U箔.

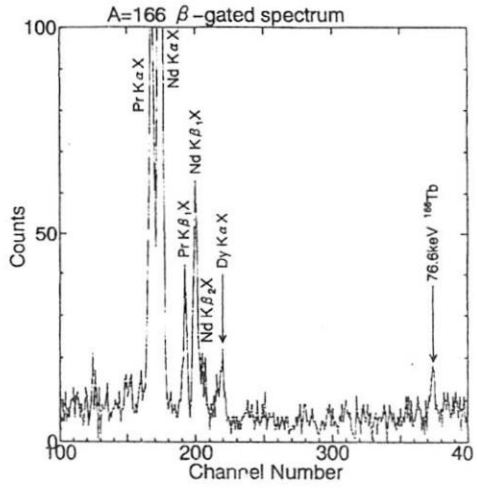


図4 β線と同時計数する質量数166のγ線スペクトル. 新核種166Tbから放出されていると思われる76.6 keVγ線ピークが観測された.

SmI近接逆パリティ準位の超微細構造と同位体シフトのシュタルク効果

Stark Effect of Hyperfine Structures and Isotope Shifts for Close-lying Opposite Parity Levels in Sm I

T. Horiguchi, Y. Ishida, T. Kobayashi, H. Iimura[2] and S. Ichikawa[2]
Department of Physics, Faculty of Science, Hiroshima University
Department of Radioisotopes, Tokai, JAERI[2]

1. Introduction

The spectroscopic investigations of rare-earth elements have been performed from various viewpoints, e.g., the contributions of 4f electrons to atomic observable parameters, the changes of the nuclear charge distribution and the enhancement of parity (P) and time reversal (T) invariance nonconserving effects due to anomalously close-lying levels of opposite parity. It is indispensable to investigate hyperfine structures (hfs) and isotope shifts (IS) in atomic spectra for acquiring the knowledge of an atom and a nucleus. In particular, the IS contains the information of the electron density at the nucleus, and it's value is useful to check the calculation of P-nonconservation (PNC) effects. Effects of an external electric field on atomic structure are also useful as a testing ground of calculated atomic wave functions and for possible applications, e.g., plasma diagnostics and PNC experiment.

In this work, we observed two E1 transitions in SmI and measured the hfs, IS and Stark splittings for the levels of $4f^6 6s6p\ ^7G_1$ at 15650.55 cm^{-1} and $^5D_1$ at 16112.33 cm^{-1} by means of atomic-beam laser spectroscopy. There are opposite-parity states near the observed levels, and the Stark shifts of these levels have not been measured upto now.

2. Experiment

An atomic beam of Sm stable isotopes was generated in a vacuum chamber by resistance heating of a molybdenum oven with a small orifice, 1 mm in diameter, and collimated by another orifice, 2 mm in diameter, which was located at a distance of 20 cm from the oven. The collimated atomic beam perpendicularly crossed the laser beam from a cw ring dye laser with DCM dye in order to reduce the Doppler broadening. The absolute frequency of the laser light was calibrated with the rovibronic spectrum from an $^{127}I_2$ cell. A confocal Fabry-Perót Interferometer (FPI) with 297.7 MHz free spectral range was used to calibrate the relative frequency of the splittings and shifts.

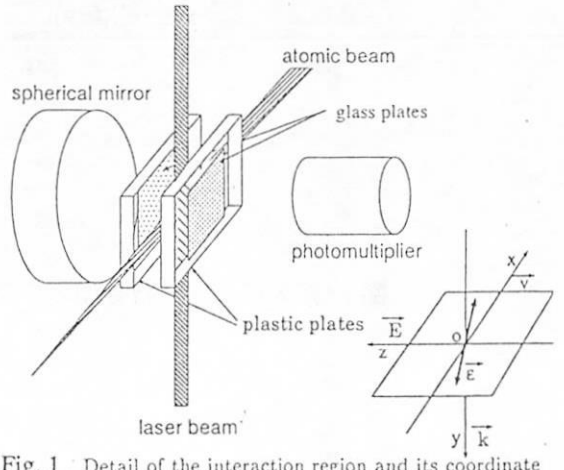


Fig. 1 Detail of the interaction region and its coordinate system. $\vec{E}$; the static electric field, $\vec{v}$; the velocity of the atomic beam, $\vec{k}$; the direction of the laser beam propagation, $\vec{\epsilon}$; the electric field direction of the laser light.

A schematic view of the interaction region is shown in Fig. 1. A homogeneous electric field was generated by two flat-glass plates (2cm X 2cm) coated with ITO ($InSnO_2$) which were optically transparent and electrically conductive. The direction of the electric field was perpendicular to both the atomic and laser beams. The laser polarization was oriented between z and x axes, as shown in the figure. The z-component of the laser electric field induces $\Delta m=0$ transition and the x-component $\Delta m=\pm 1$. The fluorescence light from the atomic beam was focused by a spherical mirror, detected by a cooled photomultiplier and simultaneously recorded with that from the FPI or the $^{127}I_2$ cell by multichannel scalers.

Figure 2 shows the simplified level diagram of SmI which contains the transitions observed in this experiment. From measured spectra for the 632-nm and 639-nm transitions without a static electric field,

Facilities and Instruments
Tokai-Tandem, ISOL, Lasers

Research field
Nuclear Physics, Nuclear Chemistry

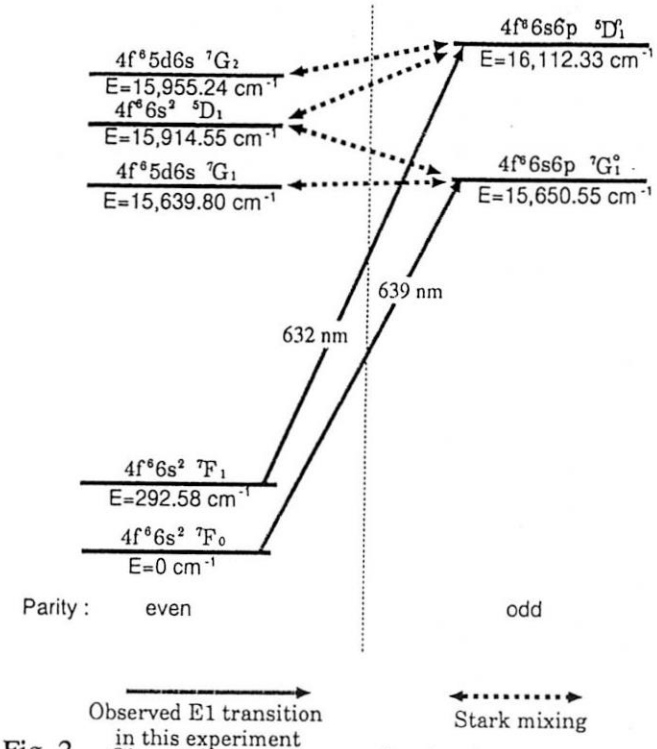


Fig. 2 Observed transitions and related energy-level scheme.

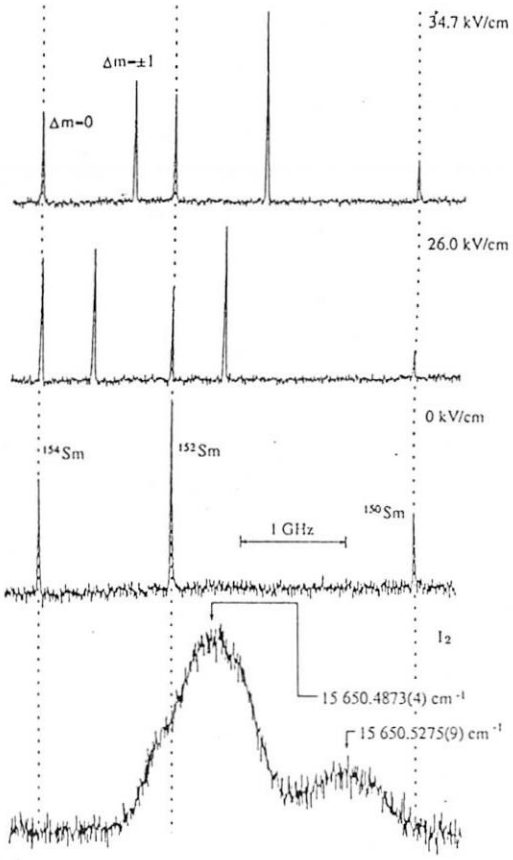


Fig. 3 Variations of the splitting of the 639 nm transition at different electric field strengths together with signals from the $^{127}I_2$ cell. Each spectrum of various field strengths horizontally corresponds to the absolute frequency determined with the $^{127}I_2$ cell spectrum. At the 0 kV/cm, peaks of the even isotopes are labeled with the isotopic symbols. Vertical dotted lines were drawn for ease to see the change of peak positions.

the magnetic dipole constants A and the electric quadrupole constants B for ^{147,149}Sm and the IS for $^{144\text{-}154}$Sm were precisely determined. The upper levels $^7G_1$ and $^5D_1$ of the transitions have J=1 and split into two components with m=0 and m=±1 for the even isotopes in a static electric field. Figure 3 shows the variation of the Stark splittings of the even isotopes for several electric fields.

3. Analyses and Results

The relative frequency of the m=±1 peak to the m=0 peak is described in terms of the tensor polarizability of the upper level $\alpha_2(J)$ as

$$\Delta W(m=0\rightarrow m=\pm1)=-\frac{3}{2}\alpha_2(J)|\mathrm{E}|^2.$$

The dependence of the Stark splitting of the transitions on the squared electric field strength is shown in Fig. 4. The straight lines result from the least-squares fit to the indicated experimental points and the slopes of the lines are equal to $-3/2\cdot\alpha_2(J)$.

The weighted averages over the obtained $\alpha_2(J)$ of each isotope were determined to be -482(22) kHz/(kV/cm)^2 for the 15650.55 cm^{-1} level and 62(13) kHz/(kV/cm)^2 for the 16112.33 cm^{-1} level.

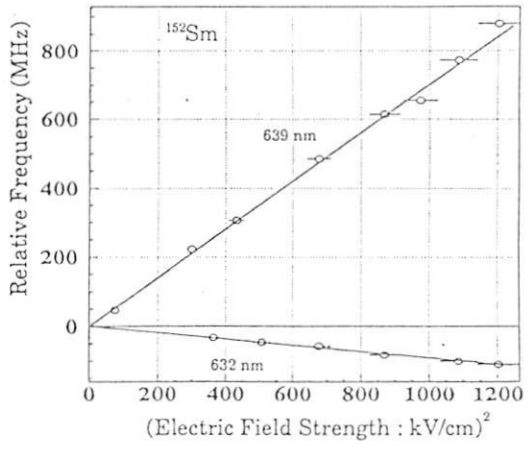


Fig. 4 Stark splittings of the 639 nm and the 632 nm transitions of ^{152}Sm as a function of the squared field strength. The horizontal error bars are due to the uncertainty of the applied voltage and the spacing between the glass plates, and does not include the uncertainty of the dielectric constant of PMMA is not included.

The Stark splittings of hf levels for ^{147,149}Sm were measured and analyzed for the 639-nm transition with an electric field of 34.7 kV/cm. The result is shown in Fig.5. All the transitions between hf sublevels are identified as shown in the figure.

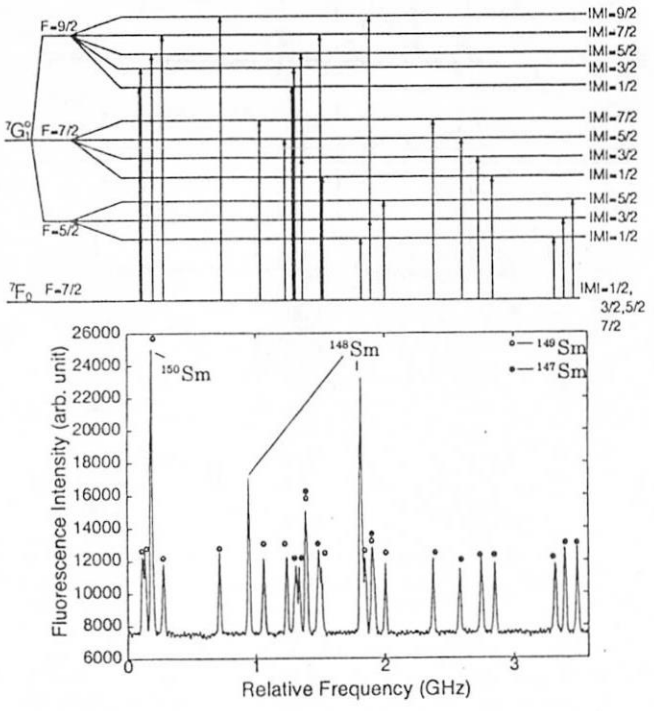


Fig. 5 Measured fluorescence spectrum of the 689 nm transition in ^{147}Sm and ^{149}Sm at the static electric field of 34.7 kV/cm. The Stark-splitting peaks of the hf levels are labeled with open and closed circles. The upper part in the figure shows the Stark-hyperfine splittings of the 15 650.55 cm^{-1} level and the transitions which correspond to all the measured Stark-splitting peaks for ^{147}Sm and ^{149}Sm. Also, peaks of ^{148}Sm and ^{150}Sm are labeled with the isotopic symbols.

4. Conclusions

We have measured the hfs, IS and Stark splitting of two transitions in SmI. The absolute values of the tensor polarizabilities $\alpha_2(J)$ were found to be much larger than those of other levels near the ground state because of the existence of close-lying levels of opposite parity. The reduced matrix element of the E1 operator $|\langle 15650\|er\|15639\rangle|$ was determined to be 0.92(2) ea_0 (a_0: Bohr radius), which was in good agreement with the previous experimental value but not with the theoretical one. The Stark splittings of hf levels for odd isotopes were identified and agreed well with semiempirically calculated values.

5. Publications

1) H. Iimura, Y. Nakahara, S. Ichikawa, M. Kubota and T. Horiguchi, "Nuclear moments of ^{143}Pr by laser spectroscopy." Physical Review C50, No.2 (1994) p.661-665.

2) T. Kobayashi, I. Endo, A. Fukumi, T. Horiguchi, Y. Ishida, T. Kondo, T. Kuwamoto, T. Takahashi and A. Tsuji, "Rare-earth atomic parity violation experiment by means of atomic-beam-laser spectroscopy." The IV Intern. Symp. WEIN'95, June, 1995, Osaka, p.16-19.

3) Y. Ishida, I. Endo, T. Horiguchi, T. Kobayashi, T. Kondo, T. Kuwamoto and T. Takahashi, "Stark effect of fine and hyperfine levels with close-lying opposite parity states in SmI." submitted to Physical Review A (1995).

中性子不足アクチノイド核種の核分裂機構の研究

東京都立大学理学部　末木啓介、中原弘道
原研アイソトープ部　棚瀬正和、永目諭一郎、篠原伸夫
塚田和明

1．目的

原子核分裂は多数粒子系の現象であって非常に複雑である。そのために、発見以来５０有余年を経て人類の重要なエネルギー源として利用されているにも拘らず、いまだにその分裂機構が解明されていない。例えば、軽アクチノイドの低エネルギー核分裂では非対称な質量分割が有利になって二つ山の質量収率曲線が観測されるが、その原因はまだ解明されていない。また、「入射粒子によって外部から反応系に与えられたエネルギーや、原子核の変形に伴って余分になるエネルギーが、どのくらいの割合で集団運動のエネルギーと内部粒子の励起エネルギーに分配され、最終的に二つの分裂片の変形エネルギーと励起エネルギーとにどのような割合で分配されるのか」と言う原子核のエネルギー散逸に関する基本的な理解が全くなされていない。

このように原子核分裂が未だによく解明されていない原因は、理論の面からは、多数粒子系の原子核の巨大変形を静的・動的に量子力学で解くことの難しさにあり、実験面からは、一つの分裂現象に聞わる全ての観測可能な物理量（二つの分裂片の（Z，N）、運動エネルギー、放出される中性子とガンマー線など）を多次元的に同時に測定することの難しさにある。

本研究の目的は、核分裂における原子核のエネルギー散逸の問題を明かにすることにある。理想的には物理的な測定手段によって二つの分裂片の（Z，N）を同時に決定し、それらの運動エネルギーを測定する方法を用いるべきであるが、現状では困難である。本実験では、放射化学的な手法を用いて核分裂にともなって生成される対をなす二つの分裂片の元素の同位体分布を測定して、原子核のエネルギー散逸問題の解明につとめた。

核分裂の反応系としては（$^{19}F+^{209}Bi$）の重イオン反応を選んだ。この反応で生成する複合核はウランの中性子不足核^{228}Uであって、陽子数に注目すればアルカリ元素の Rb(Z=37) と Cs(Z=55) は対を成す生成物である。これら元素の同位体分布の形状は分裂直後には同じ筈であり、対応する同位体の質量数の和は分裂した核の質量数になる。しかし、対を成す分裂片から放出される中性子の数が異なれば観測される分布は二つの元素で異なってくる筈であり、また、分裂核の質量数と二つの分布の平均質量の和との差異は両分裂片からの平均中性子放出数を示す。従って、二つの元素の同位体分布を入射粒子エネルギーの関数として観測すれば、単純な中性子放出に関する統計計算から、外から加えた過剰なエネルギーが分裂時の二つの分裂片の変形エネルギーと励起エネルギーにどのように移行するかを調べることができる。

2．実験方法

アルミニウム箔上に蒸着したビスマス金属と生成物捕集及びエネルギー調節用のアルミニウム箔を重ね合わせてターゲットとした。^{19}F照射は日本原子力研究所タンデム加速器を用いて、入射エネルギー105-128MeVの範囲で６種類行った。生成物のCsについては、照射後化学分離してからγ線測定を行い、質量数136、134、132、130、129同位体の独立収率を求めた。Rbについては、β鎖列の親核であるKrからの影響を最小限にとどめるために、核分裂生成物をオンラインで He/Ar ガスジェットで移送してアルミニウム箔上に補集し、それを化学処理してからγ線測定を行って質量数 90、89、88、84 同位体の独立収率を求めた。

3．実験結果

Rb-88、89、90 はβ壊変鎖列上のいわゆる遮蔽核ではないので、それらの独立収率を求めるには親核種のKrからの影響を考慮しなければいけない。ガスジェットで移送されアルミニウム箔上に捕集されたRbの放射能を捕集時間を変えて調べるたところ、その値は捕集時間に関係なく一定であることが分かった。このことはKrがアルミニウム箔上まで移送されていないことを示しており、ガスジェット移送に要する時間は６秒以下なので、補集されたRbの放射能から独立収率を求め得ることが分かった。

本実験で求まったCsとRb同位体の独立収率の結果を図1、2に示す。収率の単位は mb である。加速器からの^{19}F のエネルギーは 140、128MeVであったが、各ターゲット上での入射エネルギーはアルミニウム箔中でのエネルギー減衰を経験式を用いて補正して算出した。図中に示した実線は、同位体分布が正規曲線に従うと仮定して最小二乗法で求めた曲線である。

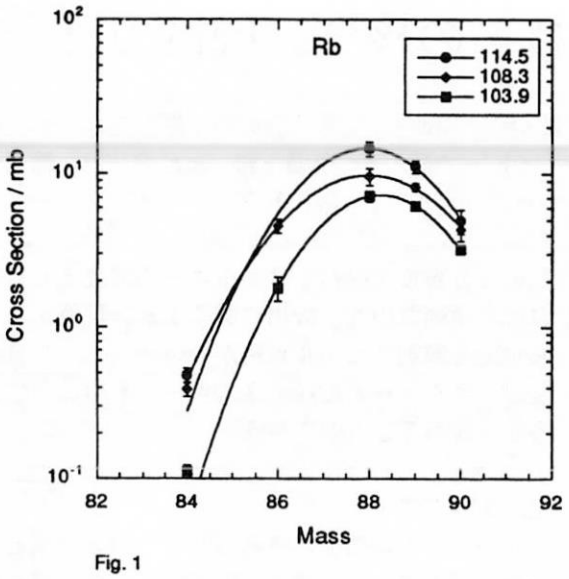


Fig. 1

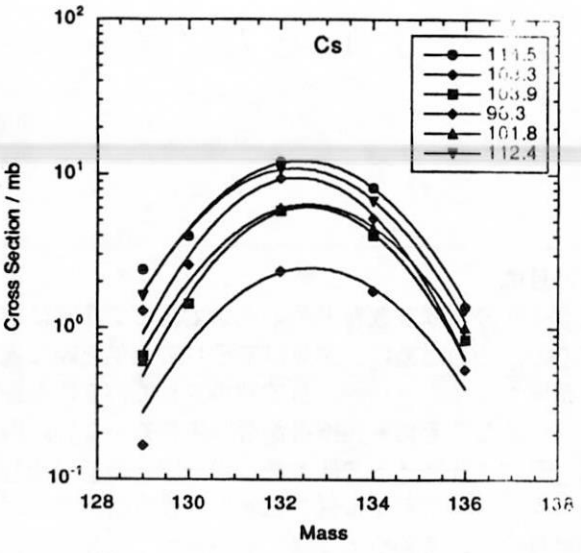


Fig. 2

4. 考察・結論

図1、2に示した各入射エネルギーにおける同位体分布の平均質量数は、分裂直後に生成した一次生成物のRb、Cs 同位体が有していた平均の励起エネルギー（変形エネルギーと内部励起エネルギーの和）及び核分裂前に複合核から放出された中性子数を反映している。核分裂前に複合核から中性子が幾つ放出されたかと言う情報は実験的に求めるのは難しく、粒子蒸発に関する統計論に頼らざるを得ない。ここでは、まず複合核からの核分裂を仮定して議論し、得られた結論に対するマルチチャンスフィッションの影響を考察する。

一般に高励起エネルギー状態の原子核が核分裂すると、その生成核の中性子／陽子数の比は分裂核の中性子／陽子数の比に等しくなることが確かめられている(unchanged charge division ＵＳＤと言われている)。図3 に同位体分布の平均質量数から得られた情報をまとめて示した。横軸は入射エネルギーから求めた複合核の励起エネルギーである。縦軸には複合核の核分裂を仮定した場合の ＵＣＤ から予想される Rb, Cs の most-probable mass と実験から得られた同位体分布の平均質量数との差を示した。図中の誤差棒は正規曲線の最小二乗法に伴う誤差を示している。また、実線は各点を最小二乗法で直線近似した線である。RbとCsとで直線の勾配が少し異なるが、この違いは誤差の範囲内と考えられる。核分裂一次生成物からの中性子放出は Rb よりも Cs の方が多いことが分かる。一次生成物からの中性子放出数が分かると、粒子蒸発に関する統計論を使えば、一次生成物の Rb、Cs同位体が有していた平均の励起エネルギーを見積ることかできる。その結果を図4に示す。最小二乗法で求めた二つの直線を比較すると、Rbの方がCsよりも勾配が大きく、入射粒子によって反応系に与えられたエネルギーの中、約36％は Rb、24%は Cs の一次生成物の変形エネルギーと内部励起エネルギーに分配されていることが分かる。一般的には、分裂時に相接している二つの分裂片は、異なる変形エネルギーを持つが同じ核温度を持つと考えられる。従って、二つの分裂片の内部励起エネルギーの比は統計的には核子数に比例して Rb/Cs=0.67 と予想されるが、本実験の結果では約1.5である。この差異は、Rb の変形にかなりのエネルギーが費やさていることを示している。図5に、図4の二本の直線を足し合わせた結果を示す。両一次生成物が有する全励起エネルギーを求めるには、生成物から放射されるガンマー線が持ち出すエネルギーを測定しなければいけないが、後者のエネルギーは入射粒子のエネルギーにあまり依存せずに一定であると考えられる。従って、入射粒子によって過剰に持ち込まれたエネルギーの約60%は、両一次生成物の励起エネルギーとして消費されていることが分かる。残りの40%のエネルギーは、 分裂時のtranslationalな集団運動のエネルギーか、これまでに知られていないような異常なガンマー線放射に費やされていると言う結論になる。もし、40% が translationalな集団運動エネルギーになるとすれば、入射粒子エネルギー 10MeV 当り translational なエネルギーは4MeVだけ大きくなる。しかし、入射粒子エネルギーの増加とともに Rb の変形が大きくなると分裂時のクーロン斥力か減少するので、観測される分裂片の運動エネルギーの増加分は 4MeV よりも小さい可能性がある。入射粒子エネルギーの増加とともに分裂片の運動エネルギーが増加するかどうかについては、今後、精密な運動エネルギー測定を行って確かめる必要がある。

以上の考察は、複合核が核分裂したとの仮定で行われた。同じ様な考察を、核分裂前に複合核から中性子が幾つか放出されたと仮定して行うことが出来るので、いろいろな可能性を仮定して考察を行った結果、上記の結論はそれほど変わらないことが分かった。

本研究の成果として結論されることは、入射粒子エネルギーの増加にともなって反応系に持ち込まれた余剰のエネルギーは、（1）軽い分裂片のRbの方に多く

費やされる。（2）両分裂片が受け取るにエネルギーは 60% 程度で、残りの 約40% は translationalな集団運動のエネルギーか、これまでに知られていないような異常なガンマー線放射に費やされている。

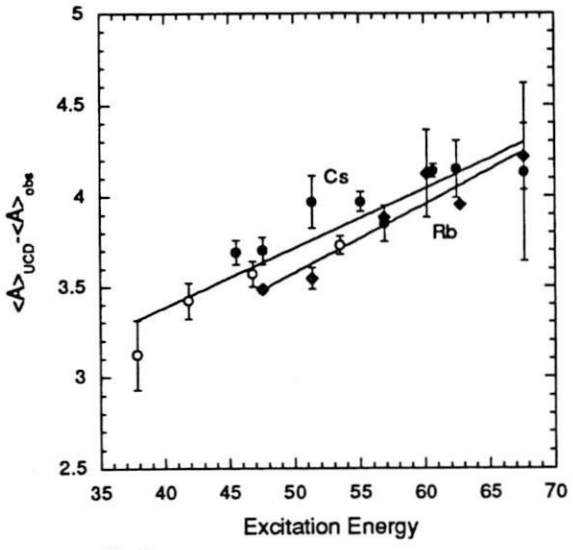


Fig. 3

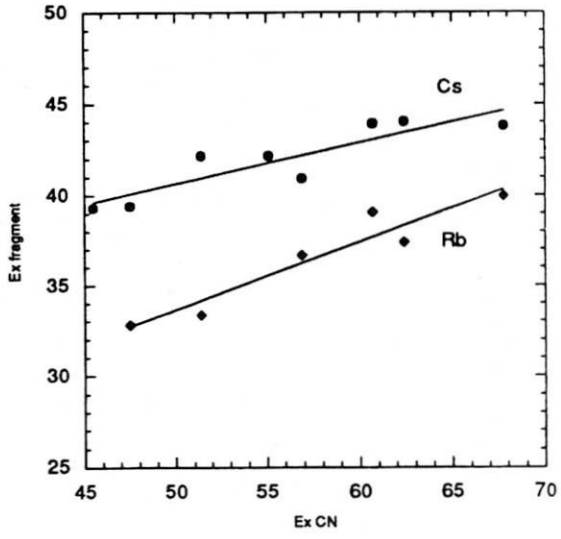


Fig. 4

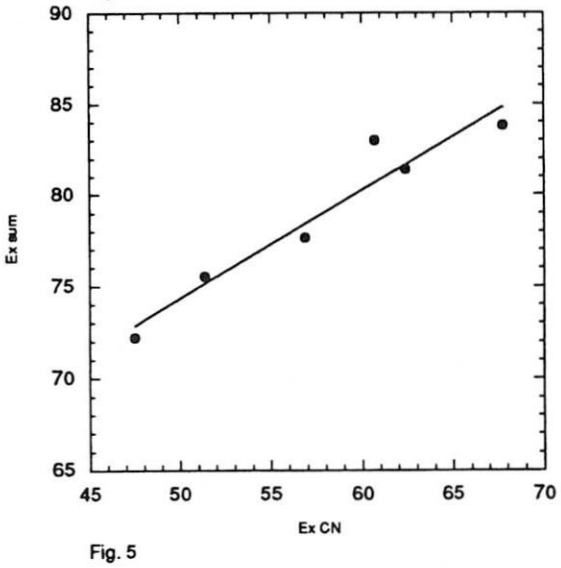


Fig. 5

Development of Gas-Phase Chemical Separation for Heavy and Trans-Actinide Elements

重アクチニド及び超アクチニド元素の気相化学分離法の開発

Hisaaki Kudo[1], Keiko Tamura[1], Yoko Tosaka[1], Masakazu Tanase[2], Nobuo Shinohara[2], Yuichiro Nagame[2], Yuichi Hatsukawa[2], Kazuaki Tsukada[2]

[1]Faculty of Science,Niigata University

[2]JAERI, Department of Radioisotope

1.Introduction

Heavy and trans-actinide elements are short-lived nuclides and available for only trace amounts. In order to study chemical properties of these elements, a thermochromatography, which can be used as a rapid chemical separation method, was investigated.

As it is expected that the chemical behaviors of actinide elements are similar to those of lanthanide elements, we used radioactive lanthanide elements produced in spontaneous fission of ^{252}Cf in the present experiment. The oxides, chlorides, and bromides have so far used in a thermochromatography. However, in order to get more selectivity and volatility at low temperature, dipivaloylmethane(DPM) was used as a complexing agent. As DPM easily forms complexes with rare earth elements and the formed complexes are known to be volatile, we applied it on thermochromatography and possibility of the mutual separation of the complexes was examined.

For the detailed examination of complexing properties in gas phase and gaschromatographic properties, we have studied a gas phase chemical reaction using non-radioactive lanthanide elements with a gas chromatograph-mass spectrometer(GC-MS).

2.Experimental

Thermochromatographic system in this work is illustrated in Fig.1. This system is consisted of a ^{252}Cf source chamber, a DPM aerosol generator, a reaction chamber, a separation column, an active charcoal filter, and a temperature controller. The flow-controlled DPM aerosol was fed into the reaction chamber which was heated to 300℃. The temperature gradient of the column was adjusted to -4℃. After the separation procedure for 10min., a radioactivity was measured at each part of the column. For the identification and determination of the nuclides, a gamma ray spectrometry was applied using a Ge(Li) detector. Because of the weak intensity of ^{252}Cf source, the separation experiments with the same conditions were repeated for several times.

For the investigation of a gas phase chemical reaction, a stable isotope of lanthanum was used. The instrument for the gas phase reaction in this work is illustrated in Fig.2. A reaction chamber made of heat resistant glass was set between a gas chromatograph and a mass spectrometer and a heater was set in it. The complex of La and DPM, $La(DPM)_3$, was prepared as suggested by Sievers. First, the optimal conditions for the observation of molecular peak of $La(DPM)_3$ were searched using the synthesized $La(DPM)_3$. In a nuclear reaction, produced nuclides are usually in a charged state. However, for the transportation of reaction products from the reaction site to the chemistry site or counting area, He-jet technique with KCl aerosol is widely used. Therefore, in this work volatile $LaCl_3$ was used. The $LaCl_3$ was evaporated on the heater and DPM vapor was introduced from a gas chromatograph capillary.

3.Results and Discussion

The metal-DPM complexes are expected to be deposited at definite column positions according to their specific adsorption temperatures in a thermo chromatography, which makes it possible to separate lanthanide elements mutually. Various conditions, such as a flow rate of carrier gas and a temperature of reaction chamber, were searched and then the experiments for separation were carried out. A part of the results is shown in Table.1. In this table, as representative nuclides of rare earth, alkaline earth and alkali metal elements, ^{146}Ce, ^{139}Ba and ^{138}Cs, respectively, are presented. The relative intensities of activities for nuclides detected at each

---

Facilities and Instruments

GC-MS, He-jet transport system

Research Field

Radiochemistry

temperature are shown in the Table. It can be seen from this table that about 70% of ^{146}Ce was carried from the reaction chamber and deposited on the column at 200-160 ℃, though it is not so clear because of large statistical errors due to weak radioactivity. This deposition temperature is corresponding to the evaporation temperature of dipivaloylmethanate cerium. Therefore, a complexation between metals and DPM in gas phase was suggested and the possibility for separation between elements was found.

Then the experiment for gas phase reaction was performed to confirm the possibility of a complexing process. First, the optimal conditions to observe molecular mass peaks were found out. Under the conditions obtained, the molecular mass peak of $La(DPM)_3$ (m=688) was found to be prominent peak and fragment peaks were not recognized. Therefore, in the case of appearance of fragment peaks in mass spectra, it means that those peaks do not originated from the decomposition of complexes in the ionization chamber, but that those comes from a gas phase reaction.

The mass spectra observed in the experiment for gas phase reaction is shown in Fig.3. The molecular mass peak of $La(DPM)_3$ (m=688) is recognized. This result shows that the substitution reaction in gas phase did occur, although the probability is fairly low. As the mass peaks of La(DPM) and $La(DPM)_2$,which are considered to be intermediate products, did not observed, it was considered that the complex with DPM having three ligands was more stable than those having one or two ligands.

4.Publication

1) Keiko Tamura, Yoko Tosaka, Hisaaki Kudo, "The gas phase chemical reaction of $La(DPM)_3$", The 38th symposium on radiochemistry ,Sept. Shizuoka 1994

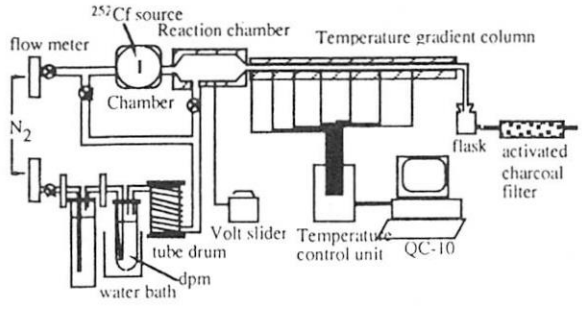
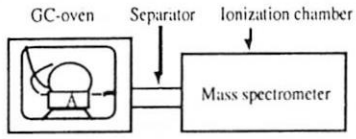
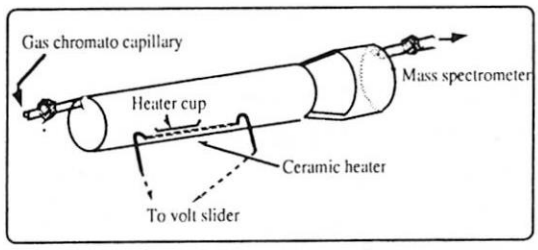


Fig. 1. Schematic diagram of thermochromatographic system



a outline of the apparatus



Reaction chamber : enlargement of A

Fig.2.Schematic diagram of the experimental apparatus for gas phase reaction

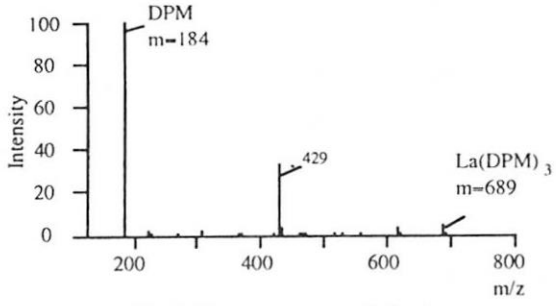


Fig. 3. The mass spectra obtained for the gas phase reaction

Talbe.1.Nuclides determinated at each temperature area

Column temperature(℃) \ Nuclides	Ce	Ba	Cs
After reaction chamber	1.00	1.00	1.00
240～200	0.18 ±0.92	0.19±0.29	N.D.
200～160	0.72±0.23	0.21±0.40	N.D.
160～120	N.D.	N.D.	N.D.
120～80	N.D.	N.D.	0.22±0.30
Activated charcoal filter	0.36±0.46	0.45±0.22	0.21±0.30

N.D. ; no detected

アクチノイド酸化物系の熱力学的性質に関する研究

名古屋大学工学部　辻　利秀、宮嶋伸好、加藤徹也、落田　学
原研燃料化学研究室　室村忠純、山下利之、二谷訓子、大内金二

1．目的

我が国では、原子炉の稼働率向上並びに燃料サイクル費低減の観点から燃料の高燃焼度化が計画されている。燃料の高燃焼度化に伴い、長半減期のTRUが燃料内に蓄積されてくる。これらTRUを原子炉または加速器で消滅することが我が国で計画されている。消滅用の燃料設計において、アクチノイド酸化物の熱膨張は熱容量や熱伝導率などと並び重要な熱的パラメータの一つである。多くの研究者により代表的なアクチノイド二酸化物（ThO_2、　UO_2、PuO_2）の熱膨張が測定されているが、これらを系統的に扱っているものは少ない。そこで、本研究では、定比アクチノイド二酸化物である ThO_2、UO_2、PuO_2に加え、測定データが少ないNpO_2の格子定数の温度依存から、これら二酸化物試料の線膨張率ならびに線膨張係数を求めた。

2．実験方法

実験に使用した ThO_2、NpO_2 および PuO_2 試料は、空気中、1273K で加熱したものを、UO_2 試料は水素気流中、1273K で還元したものを用いた。作製した粉末試料を白金製試料板にのせ、1273Kまで昇温し、α線照射損傷による欠陥を予めアニールした後、室温に冷却した。その後、試料を階段状に昇温しながら高温X線回折実験を行った。ThO_2、NpO_2 および PuO_2 試料は空気中にて、UO_2 試料は$He/8\%H_2$ 気流中にて実験した。粉末試料の格子定数を高温X線回折法により一定温度にて求め、得られた格子定数の温度依存から試料の線膨張率および線膨張係数を算出した。

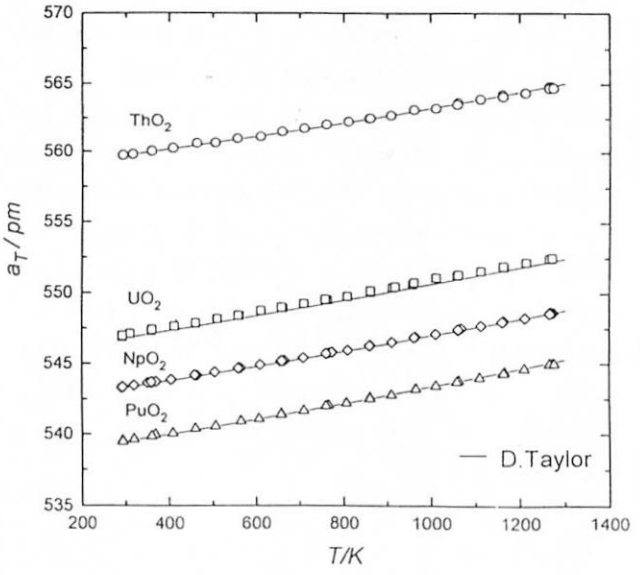
3．実験結果および考察

高温X線回折測定から求めた ThO_2、UO2、NpO_2 およびPuO_2 試料の格子定数(a_T/pm)を絶対温度(T/K)に対してプロットした結果を図１に示す。図中の実線は Taylor[1] がこれら四つの二酸化物に関する過去のデータを統計的にまとめた推奨値である。UO_2 を除いて本実験で求めた格子定数の値は Taylor の推奨値とよく一致している。また、UO_2 は水素気流中で２回、NpO_2 は空気中で２回、水素気流中で１回測定したが、格子定数は測定誤差内で一致した。

図１の格子定数を温度の二次式

$$a_T = b_0 + b_1 + b_2T^2 \qquad (1)$$

で近似して求めた(1)式における係数b_0、b_1、b_2の値およびa_{293K} の値を表１に示す。表１には四つの二酸化物試料の融点、デバイ温度についても記してある。



いま、試料の線膨張率(Δl/l)を次式

$$\triangle l/l = (a_T - a_{293K})/a_{293K} \qquad (2)$$

で定義する。(2)式に(1)式を代入し、表１の数値を用い、各試料の線膨張率を求めた。図２に本研究から得られたThO_2、UO_2、NpO_2 および PuO_2 試料の線膨張率（%で表わす）と従来の報告値[2]～[7]の温度依存を示す。本実験での ThO_2、UO_2 および PuO_2 試料の実測値は TPRC のデータ[2]と良く一致している。また、本研究の NpO_2 に関する値は　Fahey[7]の実測データと一致している。

線膨張係数、$\beta_T=(da_T/dT)/a_{293K}$ を (1)式の温度微分と293Kでの格子定数の値から求めた。図３に四つの二酸化物試料の線膨張係数の温度依存を示す。固体の線膨張係数はその融点に反比例することが一般に知られている。表１に見られるように、アクチノイド二酸化物の融点が原子番号と共に減少しているので、本実験結果は高温ではこの知見と一致する。しかし、低温になるとUO_2の線膨張係数が NpO_2 や PuO_2 の線膨張係数より大きくなる興味ある結果を得た。低温でのこの異常な挙動は、UO_2 のデバイ温度（表１参照）が他の酸化物に比べ低いことに関係していると思われる。

４．まとめ

本研究の成果は以下の通りである。

(1)ThO_2、UO_2、NpO_2 および PuO_2 試料の格子定数を高温Ｘ線回折法で測定した。その結果、UO_2 を除いて本実験で求めた格子定数の値は Taylor の推奨値とよく一致した。

(2)ThO_2、UO_2 および PuO_2 試料の線膨張率は TPRC のデータと、NpO_2 の線膨張率は Fahey の実測データと良く一致していた。

(3)格子定数を温度の二次式で近似し、その傾きから線膨張係数を求めた。アクチノイド二酸化物の線膨張係数は、高温ではその融点に反比例した。しかし、低温ではUO_2 の線膨張係数が NpO_2 や PuO_2 の線膨張係数より大きくなるという興味ある結果を得た。低温での線膨張係数の異常な挙動は、UO_2 のデバイ温度が他に比べて低いことと関係していると思われる。

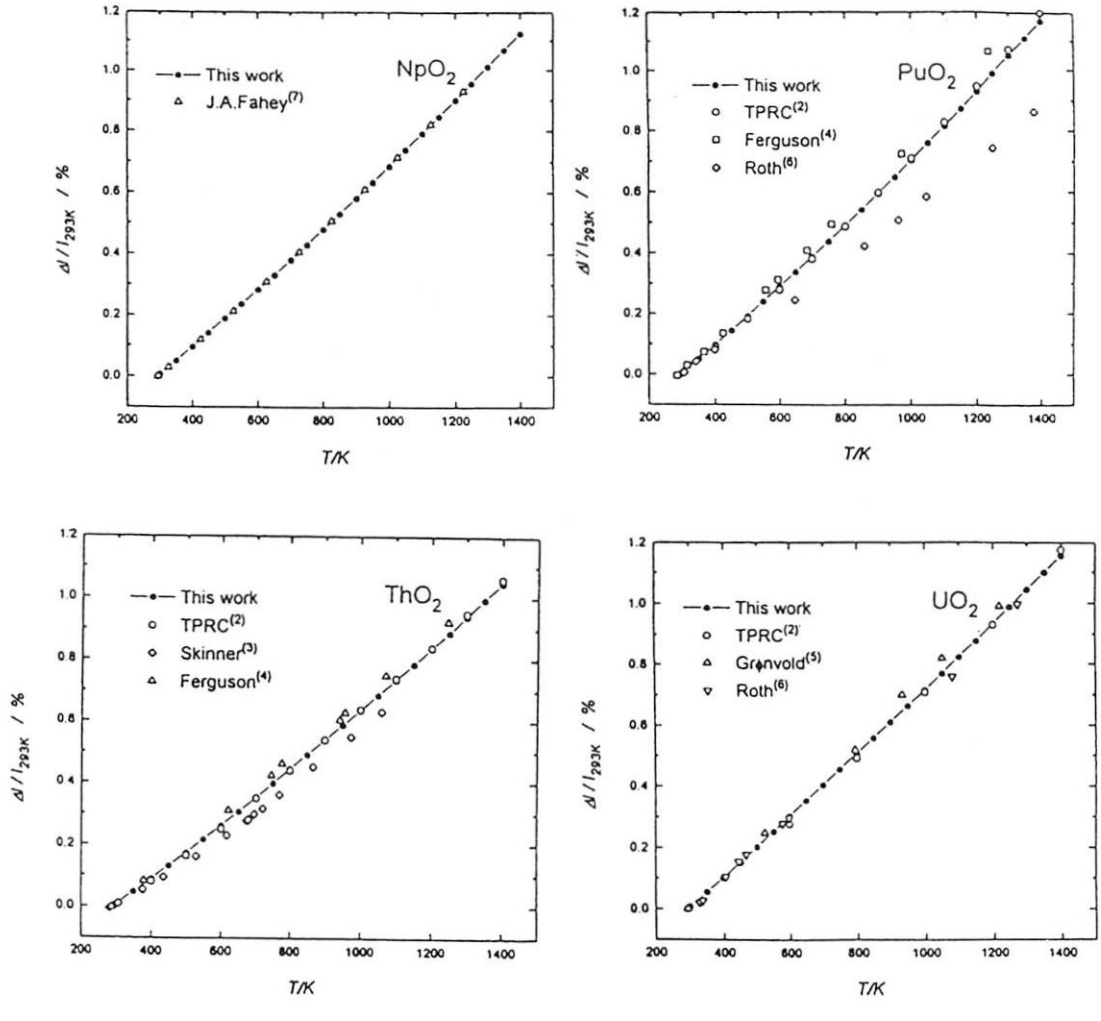


図2 ThO_2、 UO_2、NpO_2およびPuO_2試料の線膨張率（％で表わす）の温度依存

5．参考文献

(1)D.Taylor, Br.Ceram.Trans.J., 83(1984)32.

(2)Y.S.Touloukian, R.K.Kirby, R.E.Taylor and T. Y.R.Lee, "Thermophysical Properties of Matter, Vol.13, Thermal Expansion, Non-metallic Solids", IFI /Plenum, New York - Washington(1977).

(3)B.J.Skinner, Amer.Mineralogist. 42(1957)39.

(4)I.F.Ferguson, R.S.Street and R.W.M.D' Eye. ERE - R-3344(1960).

(5)F.Gronvold, J.Inorg.Nucl.Chem.1(1955)357.

(6)J.Roth and E.K.Halteman, NUMEC - 2389-9(1965).

(7)J.A.Fahey, R.P.Turcotte, T.D.Chikella, Inorg. Nucl.Chem.Letters 10(1974)459.

表1　アクチノイド二酸化物の融点、デバイ温度、b_0、b_1、b_2およびa_{293}の値

二酸化物	融点	デバイ温度	b_0	$b_1 \times 10^3$	$b_2 \times 10^7$	a_{293K}
ThO_2	3490K	347K	558.48	4.10	6.99	559.74
UO_2	3110K	182K	545.47	5.06	3.73	546.99
NpO_2	2830K	—	541.99	4.49	5.96	543.36
PuO_2	2660K	348K	538.15	4.44	7.48	539.52

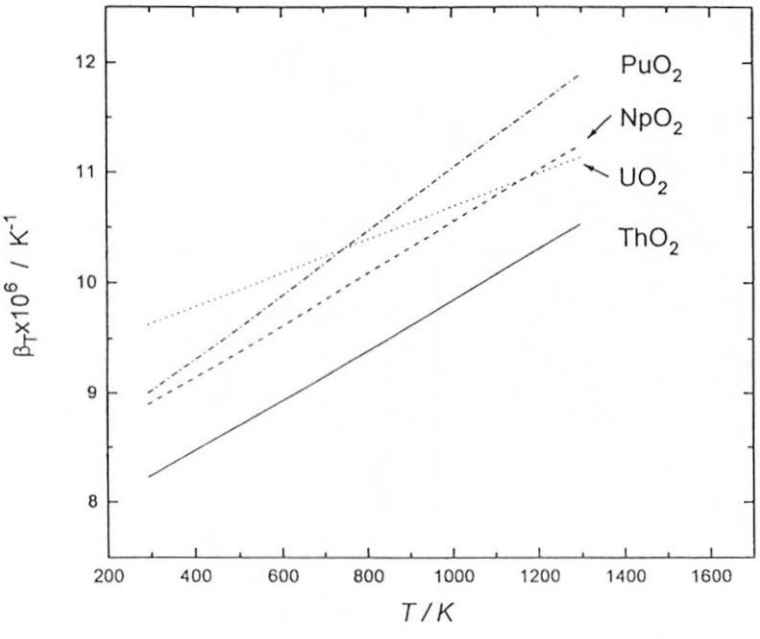


図3 ThO_2、UO_2、NpO_2およびPuO_2試料の線膨張係数の温度依存

サーメット燃料に関する基礎的研究

北大工学部　高野公秀　佐藤正知　大橋弘士
原研・燃料研究部　湊　和生　福田幸朔

1．はじめに

軽水炉燃料の高燃焼度化においては核分裂生成物の蓄積が大きな問題となる。主要な核分裂生成物であるセシウムは、揮発性および腐食性を有し、燃料や被覆管または他の核分裂生成物と反応して種々の化合物をつくる[1]。また、セシウムは燃料／被覆管境界近傍に多く分布し[2]、燃料のUO_2と反応してCs-U-O系の複合酸化物（セシウムウラネート）を形成する可能性がある。このような化合物の存在によって、燃料と被覆管との物理的および化学的な相互作用が起こることや、熱伝導率が変化することなどが考えられる。また軽水炉燃料以外に、ジルコニウムなどの金属マトリックス中にUO_2の微粒子を分散させたサーメット燃料では、その成立性を検討する上でマトリックス金属とFP化合物との両立性に関する基礎的データが不可欠である。以上のことから、セシウムウラネートについての基礎的な物性を把握することが重要である。

本研究では、計算機を用いた熱力学的解析と、実験室におけるセシウムウラネートの調製および物性研究を行う。熱力学的解析では、セシウムウラネートの中でも主要と考えられるCs_2UO_4、$Cs_2U_2O_7$、$Cs_2U_4O_{12}$の三種類の化合物に着目し、計算コードCHEMSAGEを用いて相平衡計算を行うことにより、これらのセシウムウラネートを調製するのに適切な条件を検討した。さらにCs-U-O系について平衡状態図（Predominance area diag-ram）を作成した。調製実験では、出発物質を電気炉で加熱してできた物質のX線回折パターンから、生成物の同定を試みた。

2．実験

2.1 熱力学的解析

本研究で用いた汎用の計算コード”CHEMSAGE”は、多元多相系の化学平衡を計算できる自由エネルギー最小化プログラムである。出発物質の量と系の温度および全圧（又は体積）を入力することにより、平衡時に系内に存在する物質の種類と量（および分圧）が得られる。計算に必要な各化合物の熱力学データは、データベース”SGTE（THE SCIENTIFIC GROUP THERMODATA EUROPE）およびデータブック[3]から得た。本研究ではセシウムウラネートを調製する出発物質として、Cs_2CO_3とU_3O_8を用いることとした。各セシウムウラネートの生成反応は、途中の過程を考えなければ、化学量論的に次の各反応式に従う。

$$U_3O_8+3Cs_2CO_3+1/2O_2 \rightarrow 3Cs_2UO_4+3CO_2 \quad (1)$$
$$2U_3O_8+3Cs_2CO_3+O_2 \rightarrow 3Cs_2U_2O_7+3CO_2 \quad (2)$$
$$4U_3O_8+3Cs_2CO_3+1/2O_2 \rightarrow 3Cs_2U_4O_{12}+3CO_2 \quad (3)$$

Cs_2CO_3とU_3O_8を上式のそれぞれの比率で入力し、全圧を1atmおよび酸素分圧を0.2atmで一定として、100℃から1000℃の範囲で計算を行った。電気炉中に気体を流しながら反応させる系に近づけるため、不活性ガス（アルゴン）を加えて系の体積を十分大きくとった。また、Cs-U-O系の状態図（predominance area diagram)を600℃、700℃、800℃について作成した。

Table 1 調製の諸条件

試料	Cs_2CO_3/g U_3O_8/g	Cs/U比	加熱条件	雰囲気流量	予想される生成物
A	0.9800 0.8500	1.984	8時間で600℃まで昇温 78時間保持	空気 50ml/min	Cs_2UO_4
B	0.4938 0.8510	0.888	8時間で700℃まで昇温 30時間保持	空気 50ml/min	$Cs_2U_2O_7$

2.2 調製実験

Cs_2CO_3 と U_3O_8 の粉末を所定の組成になるように秤量し、両者を Ar（又は N_2）雰囲気下で、めのう乳鉢中でよく混合した。この混合物を白金ボートに入れ、空気を流しながら反応させた。試料調製時の加熱に関する諸条件を Table 1 に示す。加熱温度および雰囲気は熱力学計算の結果を考慮して決定した。

生成した粉末状物質についてX線回折法により、JCPDS カードと比較して同定を試みた。

3．結果

3.1 熱力学的解析

セシウムウラネートの生成反応に関する計算結果の一例として、生成したウラン化合物の種類およびその生成割合を温度の関数として Fig.1 に示す。また、このとき系内に存在する主な気体の分圧を温度に対して Fig.2 に示す。Fig.1より Cs_2UO_4 の調製温度を 600℃ とした。$Cs_2U_2O_7$ についても同様の計算を行い、調製温度を 700℃ に決定した。

Cs-U-O系の状態図(predominance area diagram)を、縦軸にセシウム分圧の対数、横軸に酸素分圧の対数をとり、600℃、700℃、800℃について作成した。600℃の例を Fig.3 に示す。

3.2 調整実験

Table 1 の条件で反応させた結果、各種セシウムウラネートに共通の特徴である橙色[4]の粉末（試料A、B）を得た。試料A、BのX線回折の結果を JCPDS カードと比較した結果、試料Bについては β-$Cs_2U_2O_7$ であることを確認できたが、試料AについてはCs_2UO_4 であるとは断定できなかった。これは Cs_2UO_4 の吸湿性が高い[4]ために、室温において空気中の水分を吸収して結晶構造が変化したためと考えられる。この点を明らかにするためには高温X線回折による同定が必要である。

4．結論

(1) 計算コードCHEMSAGEを用いた熱力学的解析により、Cs-U-O系化合物（Cs_2UO_4、$Cs_2U_2O_7$、$Cs_2U_4O_{12}$）を生成する条件を明らかにした。

(2) 計算によって得た平衡状態図から、Cs_2UO_4 は $Cs_2U_2O_7$ および $Cs_2U_4O_{12}$ よりも、比較的広い酸素分圧およびセシウム分圧の範囲で安定であることがわかった。

(3) 電気炉を用いて Cs_2CO_3 と U_3O_8 を反応させ橙色の生成物を得た。生成物のX線回折の結果、$Cs_2U_2O_7$ を確認することができたが、Cs_2UO_4 は確認できなかった。

5．今後の計画

(1) 試料の調製
- 高温X線回折により Cs_2UO_4 を同定する。

(2) 特性研究
- セシウムウラネートの相安定性を、TG-DTA、高温X線回折等により調べる。
- 熱拡散率や機械的特性等を測定する。

(3) 金属との両立性研究
- ジルコニウム等の金属との反応性について、TG-DTA、高温X線回折、EPMA、電気炉長時間加熱等により調べる。
- 金属との反応について熱力学的解析を行う。

(4) 総合評価
- 軽水炉高燃焼燃料およびサーメット燃料の条件下における、CsおよびCs-U-O系化合物の化学的、機械的挙動を総合的に考察し、評価する。

参考文献

(1) H.Kleykamp, "The Chemical State of the Fission Products in Oxide Fuels", J.Nucl.Mater. 131 (1985)221-246.

(2) S.Imoto, "Behavior of Cesium in Oxide Fuels", Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics, Elsevier, Amsterdam, 1991, pp 2929-2943.

(3) E.H.P. Cordfunke and R.J.M. Konings, "Thermo chemical Data for Reactor Materials and Fission Products", Elsevier, Amsterdam, 1990.

(4) E.H.P.Cordfunke, A.B. Van Egmond and G. Van Voorst, " Investigations on Cesium Uranates-I Characterizations of the Phases in the Cs-U-O System", J.Inorg.Nucl.Chem. 37 (1975)1433-1436.

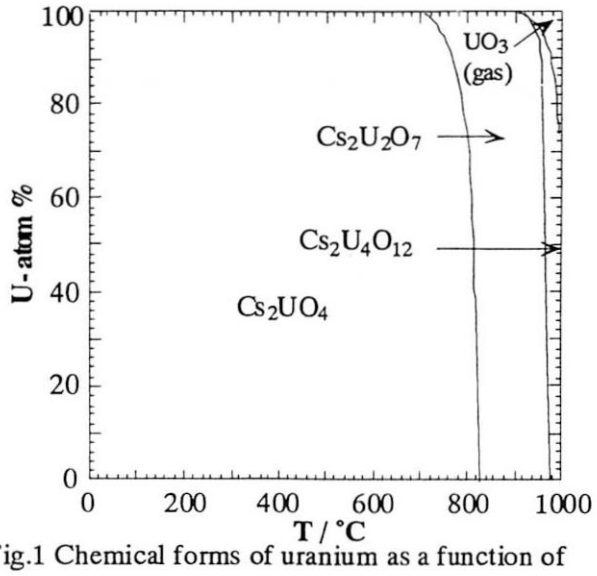


Fig.1 Chemical forms of uranium as a function of temperature calculated in the Cs-U-O-C system, where the total pressure=1atm; mole ratios: Cs_2CO_3/U_3O_8=3, Ar/O_2=4 and O_2/U_3O_8=2.5×10^9.

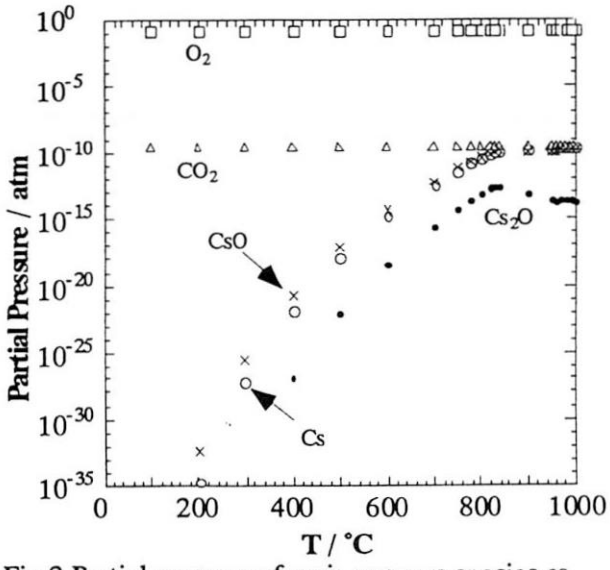


Fig.2 Partial pressure of main gaseous species as a function of temperature calculated in the Cs-U-O-C system, where the total pressure= 1atm; mole ratios: Cs_2CO_3/U_3O_8=3, Ar/O_2=4 and O_2/U_3O_8=2.5×10^9.

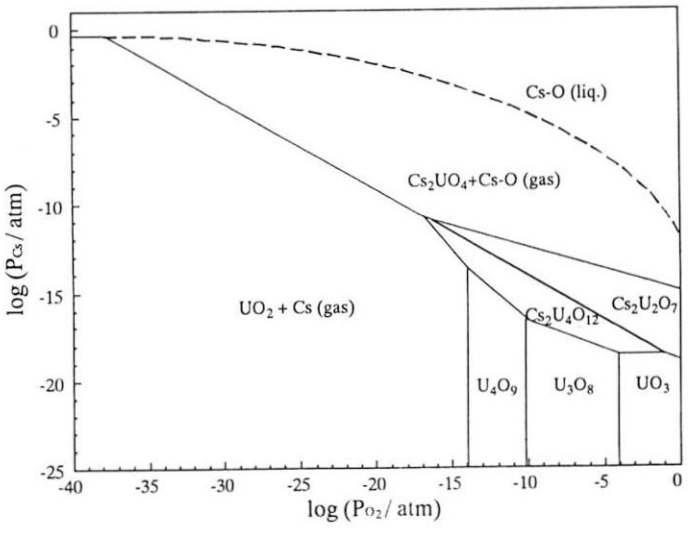


Fig.3 The predominance area diagram of the Cs-U-O system at 600°C, "Cs-O" means "Cs, CsO, Cs_2O".

アクチノイド化合物の気相－固相の平衡に関する研究

東京大学工学部　　山脇道夫、山口憲司、小野双葉、黄　錦濤
原研ＴＲＵ燃料研究室　鈴木康文、荒井康夫、岡本芳浩、中島邦久

１．目的

ウラン、ネプツニウム、プルトニウム等のアクチノイド元素と核分裂性成物との化合物の熱力学データは乏しい。このため、これらの化合物を合成し、その気相－固相平衡から化合物の結合性、蒸発挙動、熱力学的性質等に関する情報を得て、核燃料中の核分裂生成物のふるまい解析に資する。

２．実験方法

セシウム、バリウム、ストロンチウム等アクチノイドとの複合酸化合物を合成し、その構造をＸ線回折で調べるとともに、高温質量分析計により蒸発種の同定と蒸気圧測定を行って蒸発過程を解明する。

３．実験結果

(1) $BaPuO_3$および$SrPuO_3$(Pu(IV)の複合化合物)

試料作成を行った後、結晶構造解析を行った結果、いずれも斜方晶構造を持ち、格子定数としてつぎの値が求められた。

$BaPuO_3$:a=0.6218±0.0005nm,
b=0.6190±0.0006nm,
c=0.8736±0.0008nm
$SrPuO_3$:a=0.59876±0.00013nm,
b=0.42728±0.00011nm,
c=0.61210±0.00014nm

$BaPuO_3$ について白金製クヌセンセルを用いて高温質量分析を行ったところ、蒸発種として BaO 及び Ba を同定した。しかし、加熱と冷却を繰り返して試験した結果、IT(I：イオン強度、T：絶対温度)の値の変動が確認され、試料組成との関連性を調べる必要のあることが分かった。$SrPuO_3$ については PuO_2 との約1:1混合物試料に対し蒸気圧測定を行った。図１に $SrPuO_3$ + PuO_2上の蒸気圧測定結果を示す。

(2) Pu(VI)の複合化合物

酸素気流中で $BaCO_3$ と PuO_2 の混合物を加熱した結果、Ba_3PuO_6と考えられる化合物が同定され、その結晶構造は従来報告されていた立方晶ではなく、歪を伴うことが確認された。$SrCO_3$ と PuO_2の混合物の加熱によって生成する未同定の化合物を含め、構造解析を進めている。

(3) $BaUO_3$および$SrUO_3$(U(IV)の複合化合物)

$BaCO_3$ と UO_3 の混合物並びに $SrCO_3$ と UO_3 の混合物を大気中で加熱した結果、それぞれ、$BaUO_3$ 及び $SrUO_3$ の生成を確認した。粉砕後、水素ガスフロー中で熱処理を実施して試料とした。$BaUO_3$ について白金製クヌーセンセルを用いて高温質量分析を行ったところ、蒸発種として BaO 及び UO_2 を同定した。蒸気圧測定は図２に示す。

なお、$BaUO_3$ と $SrUO_3$ の製造については、日本核燃料開発株式会社の協力を得て行った。

４．まとめ

Pu化合物としては、Pu(Ⅳ)系として $BaPuO_3$ および $SrPuO_3$ を製造し、格子定数を測定した。また、気相－固相平衡研究として、$BaPuO_3$ の高温質量分析を実施し蒸発種の同定を行った。しかし、蒸気圧の変動が起こったため、蒸気分圧の決定には至らなかった。Pu(Ⅵ)系化合物としては、Ba_3PuO_6と考えられる化合物が同定されたが、詳細は次年度送りとなった。 $SrPuO_3$ と PuO_3の約1:1混合物試料について蒸気圧測定を行い、蒸発種だある Sr 及び PuO の蒸気分圧を温度の関数として求めた。U化合物としては、$BaUO_3$ および $SrUO_3$ を製造した。そのうち $BaUO_3$ については、高温質量分析により蒸発種として BaO と UO_2 を固定し、それらの蒸気分圧を温度の関数として求めることができた。

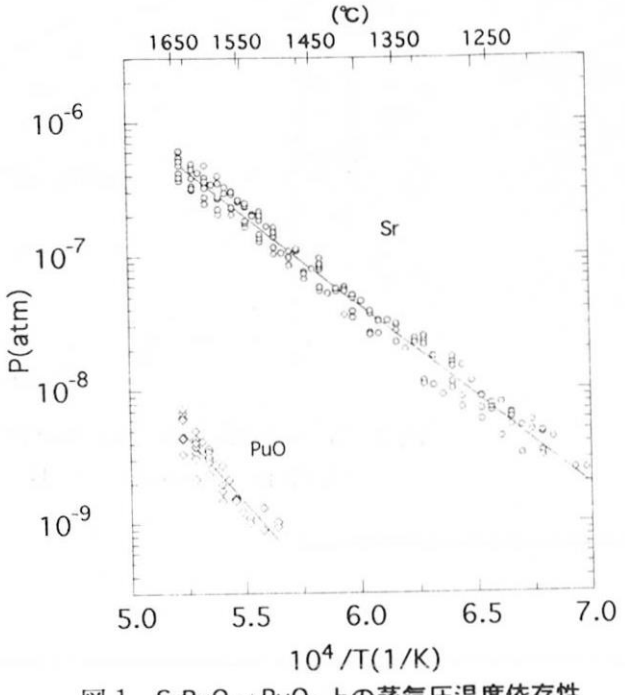


図１　$SrPuO_3$+PuO_2上の蒸気圧温度依存性

発表論文

(1) 鈴木康文、中島邦久、岩井　孝、大道敏彦、山脇道夫、"アルカリ土類金属とのプルトニウム複合酸化物の調整"、JAERI-Research95-027(1995)

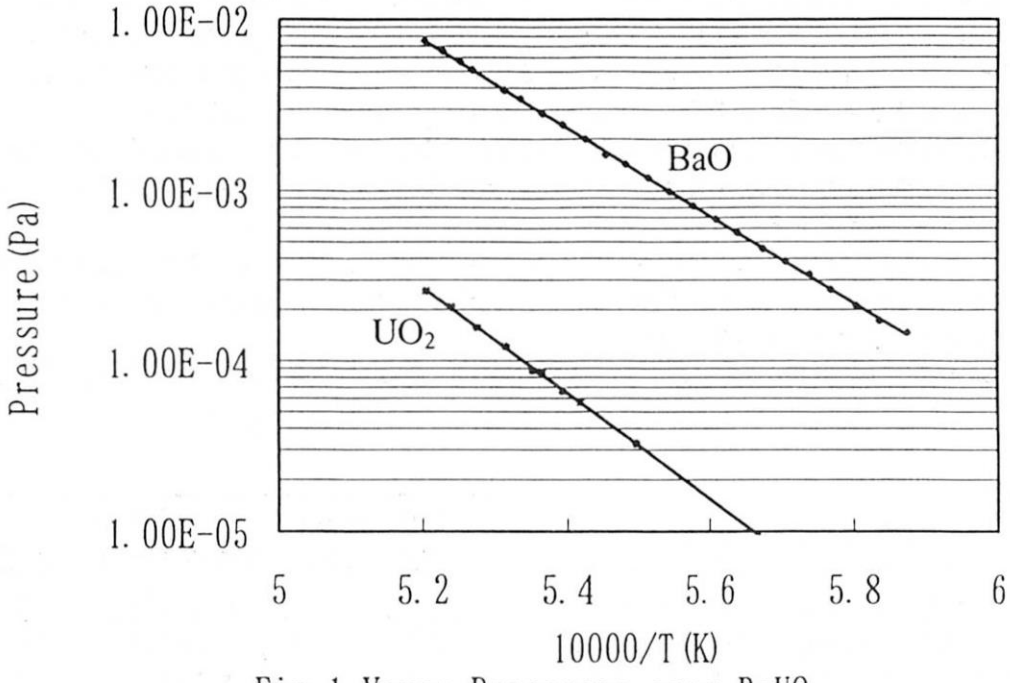


Fig. 1 Vapor Pressures over $BaUO_3$

図２　$BaUO_3$上の蒸気圧温度依存性

添加物入り酸化物燃料の化学的研究に関する研究

東北大学・素材研　藤野威男、佐藤修彰、中間昌平
原研・燃料照射研　福田幸朔、芹沢弘幸、白鳥徹雄

1．目的

軽水炉燃料に用いられている二酸化ウランは燃焼に伴い O/U 比が増加する。これは酸素ポテンシャルの上昇をもたらすが、酸素ポテンシャルが高まれば、高燃焼度領域において被覆管の内面酸化など、燃料の燃焼挙動に好ましくない影響を与える恐れがある。O/U 比 0.001の増加は ZrO_2 酸化膜 1μm の生成に相当するという計算があるが、FP元素の影響が加わった場合には、酸化が促進される可能性も考えられる。本研究では燃焼による酸素ポテンシャルの変化を制御し、高燃焼度照射挙動を改善することを目的として、二酸化ウランにマグネシウム、チタン、ニオブ等の金属（酸化物）を加えて熱力学的および化学的性質を調べる.

2．実験方法

2.1 固溶体の調製

Mg固溶体は UO_2 に $MgUO_4$ ないしは MgU_3O_{10} を計算量加えてメノウ乳鉢中で摩砕・混合したのち加熱してつくった。Nb および Ti 固溶体は UO_2 にそれぞれ Nb_2O_5、TiO_2を加え、摩砕・混合後、加熱することによりつくった。固溶体の均一性を高めるため、加熱と摩砕・混合のサイクルは少なくとも3回繰り返した。試料はペレットに成形し、He気流中ないしは CO_2/H_2 混合ガス気流中、目的に応じて 1200℃ から 1400℃ までの所定の温度で50時間以上加熱した。

2.2 化学分析

固溶体の約10mgを正確に計りとり、過剰の Ce(IV)を含む硫酸溶液に溶解し、過剰分を Fe(II)硫酸溶液により滴定した。Nb固溶体は難溶なため、リン酸を添加し加熱することにより溶解した。

2.3 X線回折、電顕観察

X線回折実験は理学電機製、回転対陰極型RU-200Bおよび RAD-1C ディフラクトメータを用い、グラファイト・モノクロメータにより単色化したCuKα線を使って行った。TEM観察および EDX測定は日本電子製、透過電顕2010型(200kV)により行った。

2.4 照射実験用試料の調製

照射実験は軽水炉燃料として二酸化ウランにマグネシウムないしはチタン酸化物を加え、酸素ポテンシャルの影響ならびに FP拡散に関する高燃焼度下における挙動特性を調べることを目的として行う。試料の調製条件を以下に記す。

(1)Mg添加UO_2: ウラン濃縮度 6、10、20Wt%; Mg添加量 0、2.5、10、15at%; 加熱条件 >1500℃、He中

(2)Ti添加 UO_2: ウラン濃縮度 20Wt%; Ti添加量 0.7Wt%; 加熱条件 >1500℃、He中

(3)Mg、Nb添加 UO_2: ウラン濃縮度 6、10、20Wt%; Mg添加量 5at%; Nb添加量 5at%; 加熱条件 >1500℃、He中

(4)試料形状: 3mmϕ×1mmt、数量13種類（合計約153個）

試料の炉内配置と照射条件を表１に示す。

表１　BRF-10H の試料配置と照射条件

試料配置	燃料ピン記号	照射条件 熱中性子照射量(n/cm²)	照射温度 (℃)
上段	A,B,C	5.4×10^{21}	500
中段	D,E,F	6.3×10^{21}	700
下段	G,H,I	5.7×10^{21}	1150

3．実験結果および考察

3.1 Mg固溶体に生じる格子歪

X線回折線 profile の分散は下の式に表されるように格子歪W^D、結晶粒子径によるW^Sに分離することができる。

$$W^D = 4\tan^2\theta\langle e^2\rangle$$

$$W^S = \frac{K\lambda\Delta(2\vartheta)}{2\pi^2\cos\theta}$$

ここで Kは Scherrer定数であり、p、e、△(2ϑ)は、それぞれ結晶粒子の大きさ、歪、積分幅の平均値を示す。

固溶体 $Mg_yU_{1-y}O_{2+x}$の格子定数は xおよび y値により変化するが、この△aは(Mg^{2+}-αU^{5+})金属クラスターの数の増加とともに増加するという比較的単純な傾向をもっていることが明らかになった。これは金属クラスター形成により生じると見られる均一歪が、固溶体の格子定数変化に大きく影響する可能性を示唆したものと考えられる。

W^DとW^Sを解析して、不均一歪生成に与える酸化性雰囲気、還元性雰囲気の影響を調べた。結果を図１に示す。不均一歪は水素還元された固溶体の場合大きい。また、この不均一歪は、固溶体の生成温度が高いほど減少する傾向を示した。水素還元された固溶体のマグネシウム濃度が一様に低いこと、およびこのような固溶体の結晶子粒度が格子歪の小さな固溶体と比較して小さなことから、不均一歪の増加は還元過程で生じるMgO の析出に関係していると考えられる。金属クラスターの格子統計については、精度を高めるために大分配関数ならびに Flory 近似を用いて熱力学量を計算し、測定値と比較した。両者の間で良好な一致が得られた。

3.2 Mg固溶体の固溶度、焼結性とニオブ添加の影響

$Mg_yNb_zU_{1-y-z}O_{2+x}$固溶体について z=0、0.05のそれぞれに対して y=0、0.02、0.05、0.1、0.15の混合物ペレットをつくり、CO_2/H_2気流中 1200 ℃に50時間加熱して固溶体の生成を調べた。混合比を変えて、まず $p(O_2)=1.4\times10^{-4}$から10^{-16}atmまで実験を行った。結晶性をみるため、加熱に伴う体積の変化をペレット半径の減少から求めた。ペレット成型に際し、径方向には圧力がかからないので、この方向の収縮率が大きい。$p(O_2)=1.4\times10^{-4}$atmの試料についてみると、ニオブ添加試料(z=0.05)では体積はマグネシウム量が y=0のとき0.80に、また y=0.15では0.46と大幅に収縮し、ニオブが高い焼結性を与えることが分かった。X線回折線は y=0～0.15の全範囲にわたり、蛍石型の固溶体単相のピークを示した。回折線 Profile をみると、ニオブ添加、無添加のいずれも y の増加と共に線幅が増加し、不均一歪の増加を示した。格子定数をみると、ニオブ添加固溶体はマグネシウム添加にともなう値の変化が少ない。また、いずれの場合も y=0.15 試料の格子定数は直線性から大きく外れ、y=0.1と0.15の不定比性の大きな変化の存在が示唆される。

Mg固溶体の固溶度の低酸素圧下での減少を調べるため、加熱した銅網に続いて液体窒素トラップを通して酸素、水蒸気を除去した水素気流中($p(O_2)<10^{-20}$atm)、1200℃での加熱実験を行った。X線回折によれば y=0.15 試料で極微量(約1/1000)の MgO 回折線がみられたが、それ以外は単相で存在した。生成物中のウランの平均原子価のマグネシウム濃度依存性を図２に示す。TEM 観察の結果、y=0.15には小量の MgO の析出が見られたが、大部分は固溶体相であった。固溶体相中のマグネシウム濃度を EDX により測定した一例を図３に示す。

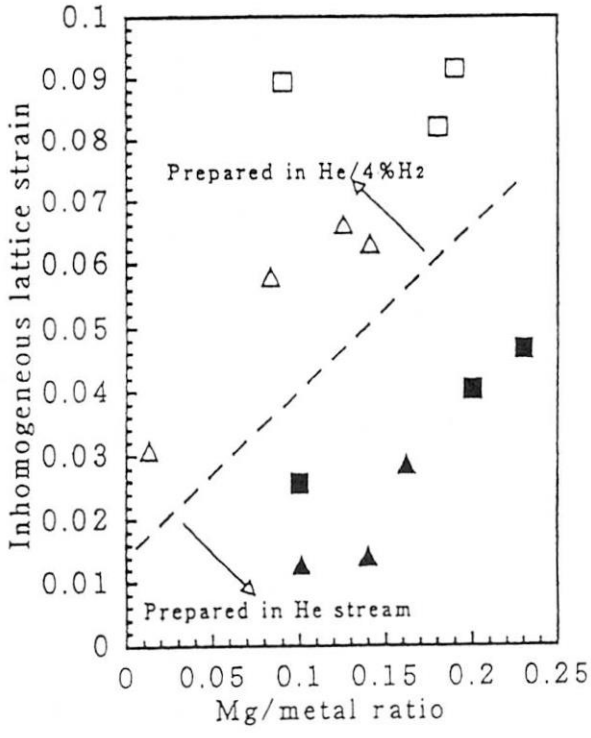


図１　不均一格子歪と Mg 添加比との関係におよぼす焼結条件の効果

成果の公表

(1)藤野威男ほか、原子力学会1994年春の年会、E20, p.216
(2)T.Fujino et al., 13th IUPAC Conf. Chem. Thermodyn., July 17-22, Clermont-Ferrand, p.271
(3)芹沢弘幸ほか、原子力学会1994年秋の大会、K60, p.132
(4)H.Serizawa、T.Shiratori, K.Fukuda、T.Fujino and N.Sato、J.Alloys Compds.218(1995)149-156
(5)T.Fujino、N.Sato and K.Yamada、J.Nucl.Mater.223 (1995)6-19
(6)藤野威男ほか、原子力学会1995年春の年会、K20、p.518

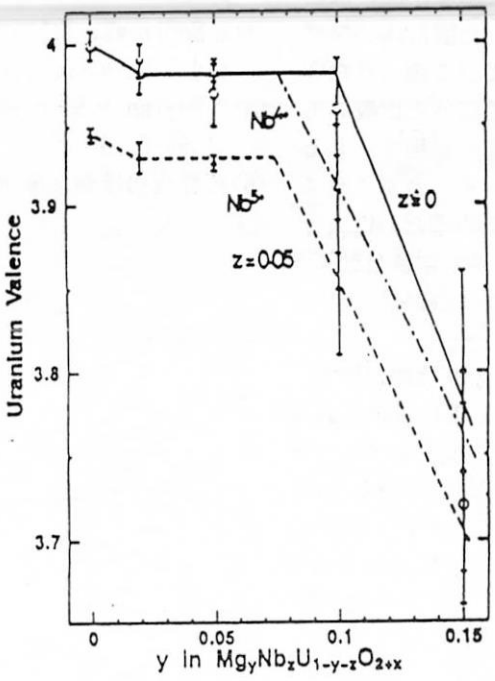


図2　固体中ウラン酸化状態の
Mg 濃度依存性

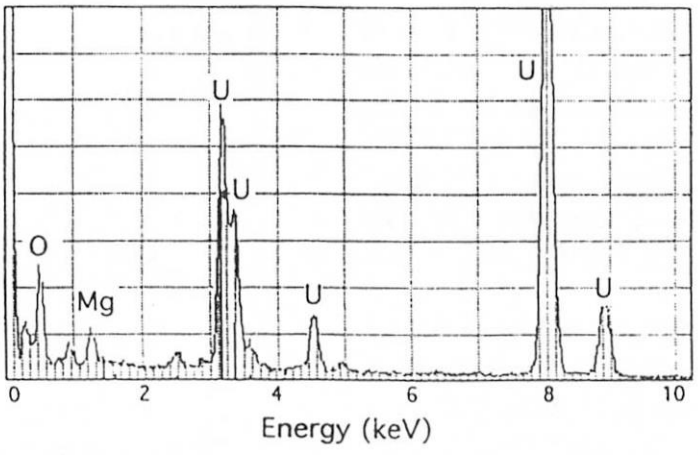


図3　$Mg_{0.15}U_{0.85}O_{2+x}$ の EDX スペクトル

アンチモン酸塩イオン交換体による アクチノイドの分離に関する研究

東京工業大学炭素循環素材研究センター・理学部化学科　辻　正道
原研燃料安全工学部群分離研究室　久保田益充、山岸　功

1．研究目的

無機イオン交換体の高い選択性と熱的安定性を利用して、放射性廃液からの核種の化学分離を行うことにより、廃液容積の効果的な減容と長寿命核種の閉じこめを達成することは、環境への負荷を低減する上で大きな意義がある。最近、高い塩濃度中や酸性溶液中でも従来の無機イオン交換体の性能をはるかに凌ぐCs, Sr選択性無機イオン交換体が報告された[1]。従来、多くの無機イオン交換体がその目的のために合成・研究されてきたが、多くは化学工学的乃至近視眼的な研究にとどまっているように思われる。また、イオン交換現象そのものの記述が極めて old fashion であり、分析化学の単なる延長線上において捉えられていることはイオン交換データの一般性を失わせる可能性があり、少なからぬ労力を費やして得た成果が十分生かされないままにしておくかも知れない。

無機イオン交換体が、イオン交換樹脂と決定的に異なる点は、補正選択係数（単に選択係数とも言う）がイオン交換体中イオン濃度に依存してしばしば drastic に変化する事である。イオン交換体中イオン濃度の関数として補正選択係数を測定しておけば（キーランドプロットと呼ばれている）、これを用いてﾗﾝｸﾞﾐｭｱ吸着等温線やイオン交換等温線、溶液中及び吸着量の関数として分布係数を計算することが出来ることはあまり知られていない[2-4]。そのため、イオン濃度やイオン強度等の吸着条件を変化させて分布係数をむやみに測定していたり、重要なポイントをはずしている事もある。ただ、セシウムやストロンチウムと異なり、バックエンド化学で問題となるアクチノイドのイオン交換研究では、施設の制約上濃度を高く出来ない。そこで本研究では、すでに報告しているアンチモン酸チタンにおける３価金属イオンのイオン交換体中濃度の関数として補正選択係数を温度を変化させて測定することにより、上記分離パラメータの評価に必要なデータを取得する事を目的とした。

2．実験方法

H^+形アンチモン酸チタン（$1.8TiO_2\ Sb_2O_5\ 4.8H_2O$, TiSbA）0.1gにイオン強度0.2Nとしたランタノイドの硝酸塩／硝酸混合溶液10mlを添加、ガラス製アンプルに封じた後、30、45または60℃に保持し、平衡とした。吸着量は、溶液中金属イオン濃度を誘導結合プラズマ発光分光法ICP－AESで測定し、ブランクとの差より求めた。硝酸濃度は、アルカリ滴定により定量した。

3．実験結果

測定した３価金属イオンのキーランドプロットは、いずれも交換体中の金属イオン当量分率0.005付近で折れ曲がり、本イオン交換体が異なる２種類のサイトを持っている事を示唆している(Fig.1a-c)。この事は、分布係数の測定だけでは見いだせなかった事である。金属イオンの種類毎に当量分率に対する異なる傾斜を持ちながら、直線的に急激に補正選択係数が減少している。そのため、イオン選択性は当量分率の値によって異なり、当量分率0.018までは、Al<Y<Yb<Ga<Eu<Nd<La<In の順に増大するが、それより高い領域では選択性は、Al<Y<Yb<Ga<Eu<Nd<La<In の順に増大し、一部選択性の逆転が見られる。このような選択性の急激な変化や逆転は、無機イオン交換体中のイオン交換サイトが狭くイオンのサイト空間占有を妨げていることから来ている。

交換温度が高くなると、プロットの傾斜がやや緩やかになるが、これは交換イオンの水和水の一部が脱離して水和イオン半径が小さくなり、サイトにおける空間条件が緩やかになったためである。ただし、Al^{3+}のように結晶イオン半径が小さく、水和水の結合が強固なイオンでは、傾斜はほとんど変化しない。当量分率の小さい領域における傾斜を表すキーランド係数をC_1、大きい領域におけるその値をC_2としてTable 1にまとめた。イオン交換樹脂ではゼロに近いが、本イオン交換体では極めて大きな負の値となり、イオン交換体と交換イオンの間に大きな立体障害が起こっていることを示している。バックエンド化学における分離化学では、アクチノイド元素に対する補正選択係数を見積もる必要がある。これは今後に残された課題である。

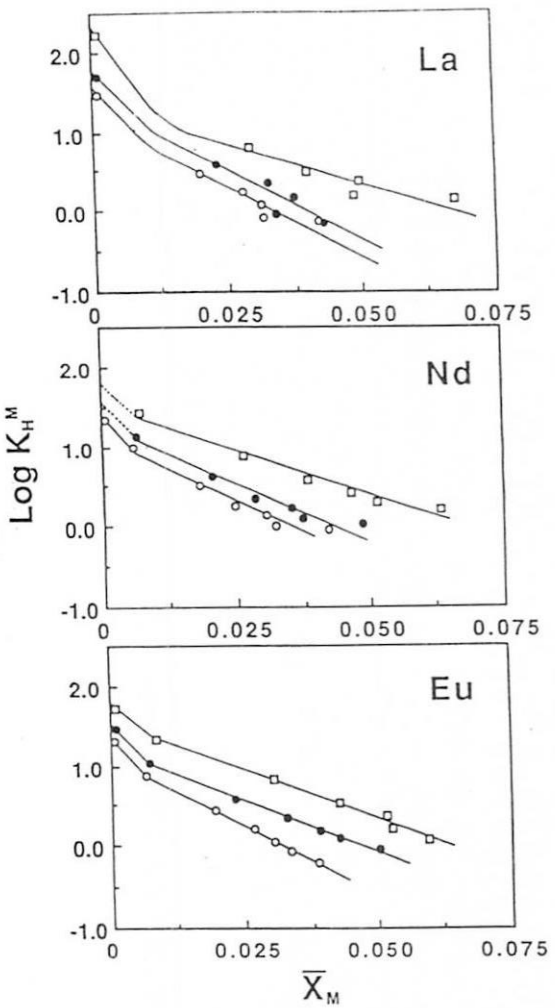


Fig.1 (a) Kielland Plots of La^{3+}, Nd^{3+} and Eu^{3+} / H^+ Exchange on TiSbA
Total Normality, 0.2N; Temp., ○:30, ●:45 and □:60°C

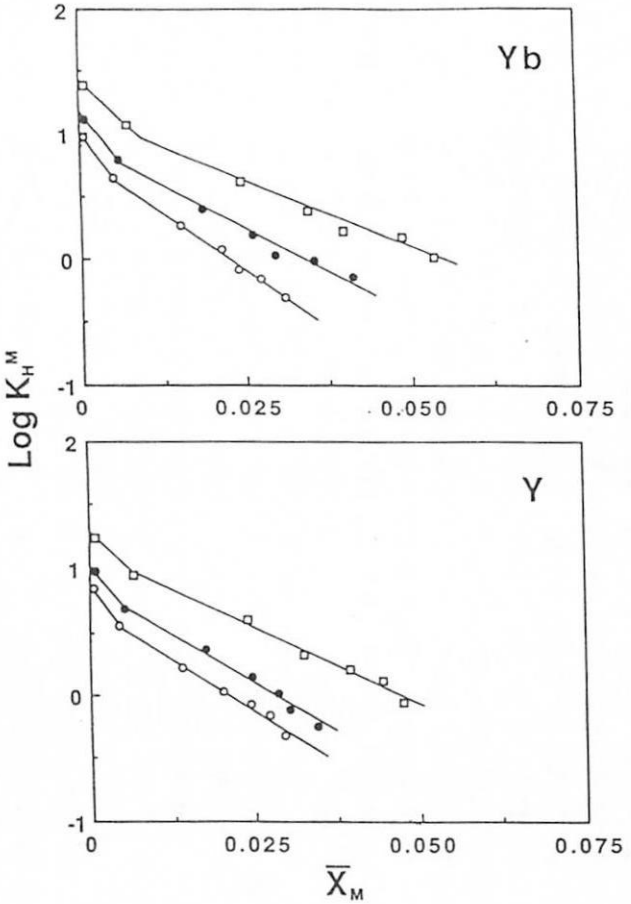


Fig.1 (b) Kielland Plots of Yb^{3+} and Y^{3+} / H^+ Exchange on TiSbA
Total Normality, 0.2N; Temp., ○:30, ●:45 and □:60°C

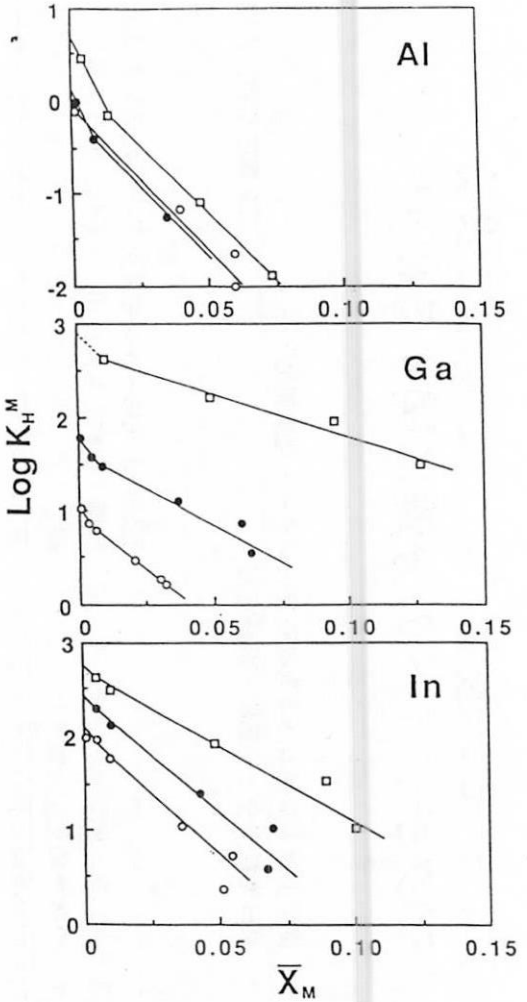


Fig.1 (c) Kielland Plots of Al^{3+}, Ga^{3+} and In^{3+} / H^+ Exchange on TiSbA
Total Normality, 0.2N; Temp., ○:30, ●:45 and □:60°C

参考文献

（1）E.A.Klavetter,N.E. Brown,D.Trudell,R.G.Anthony,D.Gu and T.Erkey,Sandia report,(1994).
（2）辻、第１回イオン交換講習会要旨集、p－22、日本イオン交換学会(1992).
（3）辻、第７回イオン交換セミナー要旨集、p－83、日本イオン交換学会(1992).
（4）辻、第２回イオン交換講習会要旨集、p－53、日本イオン交換学会(1993).

Table 1 **Kielland Coefficient on Ion Exchange Reaction of M^{3+}/H^{+} on TiSbA at 30°C.**

	Al	Ga	In	Y	La	Nd	Eu	Yb
C_1	-46.7	-52.6	-35.2	-107	-74.8	-72.9	-72.9	-107
C_2	-12.1	-10.3	-11.2	-17.4	-17.1	-17.1	-17.1	-18.5

界面電荷移動反応を基礎とするアクチノイドの溶液化学的研究

京都大学化学研究所　木原壮林、白井　理、松井正和
原研先端基礎研究センター　吉田善行、青柳寿夫、北辻章浩

1．目的

水相／有機相(W/O)界面はイオンの分離に最も良く用いられる場の一つであり、また、イオンのセンシングにも利用される。イオンの同界面での移動は、両相中でのイオンの化学ポテンシャル(μ_i)の差である界面移動自由エネルギー($\triangle G_{tr}$)によって特徴付けられるが、μ_iは各々の相中での溶媒和と錯生成によって決定される。従って、高度なイオン分離の達成や高感度・高選択性センサーの作成にあたっては、イオンの溶媒和および錯生成反応を正しく把握しておくことが肝要である。

本研究では、①イオンのW/O界面移動反応の基礎的理解および②その成果のアクチノイドイオンへの適用を目的とした。①では、イオンのWおよびO中での溶存状態と界面移動の関係やO中に添加した錯生成剤による移動促進効果を考察した。また、イオン対抽出反応の論理的把握のために、同反応と$\triangle G_{tr}$の関係を表す理論式を提出し、これを液々界面イオン移動ボルタンメトリー(VITIES)で求めた単イオンの$\triangle G_{tr}$を用いて証明した。なお、VITIESは本研究グループが導入・改良した電気化学測定法[1-4]で、W/O界面での単イオンの移動を、電流(I:イオン移動量に対応)ー界面電位差($\triangle V$:$\triangle G_{tr}$に対応)曲線、ボルタモグラム、として測定する手法である。同法によれば、$\triangle G_{tr}$を極めて正確に決定できる。②では、アクチノイドイオンの各種の条件下でのW/Org界面移動をVITIESで測定し、イオン移動エネルギー、速度、移動化学種等を明らかにするとともに、アクチノイドイオンの新分離法の提案やアクチノイドイオンセンサーの試作を行った。

2．実験方法

Oとして 1.2-dichloroethane(DCE)あるいはnitrobenzene(NB)を採用し、水溶液滴電極(図1,a)を用いるVITIESによって各種酸化状態のU,Np及びPuイオンの界面移動ボルタモグラムを測定した[1,2]。測定にあたっては、目的イオンおよび支持電解質　[H_2SO_4 または $(NH_4)_2SO_4$] を含むWを、錯生成剤および支持電解質(crystalviolet tetraphenylborate、CV^+・$TPhB^-$)を含むO中に滴々浮上させながら、W/O間に印加した$\triangle V$を掃引し、界面を流れるIを記録した。アクチノイドイオンの酸化状態の調整には、二段階カラム電極(図1,b)を用いる流液電解法を採用した[5-7]。イオン移動促進のための錯生成剤として、３種類の多座配位ﾎｽﾌｨﾝｵｷｻｲﾄﾞ(PO)[8,9] bis(diphenylphosphoryl)methane(BDPPM)、bis(diphenyl phosphoryl)ethane(BDPPE) 及び tri(diphenyl-phospbo-ryl)methane(TDPPM)、(図2参照)を合成して用いた。

試作した液膜型イオン選択性電極は後述の式(10)に示したようなものであり、電位は内部液中の参照電極に対する試料液中の参照電極の電位として測定した。

イオンの溶媒抽出は、目的イオンを含むWに対イオンを加え、同容量のOと1時間以上振り混ぜることによって行った。

3．実験結果および考察

W/O界面イオン移動反応の基礎的特徴

VITIESで求めたボルタモグラム半波電位$\triangle V_{1/2}$は、簡単な補正によって標準W/O界面イオン移動自由エネルギー$\triangle G_{tr}$に換算できる。このようにして求めた各種の単イオン(i^z;Zは電荷)の$\triangle G_{tr}^0$を用いて考察した結果、イオンおよび溶媒の特性とW/O界面イオン移動について次の関係が見い出された[10]。

$\triangle G_{tr}^0$は、W,O中のi^zによって生じる標準化学ポテンシャル$\mu_{i,w}^0$, $\mu_{i,o}^0$、の差であり、イオン対生成や特殊な錯生成が無視できる場合には、両相でのi^zの標準溶媒和自由エネルギー$\triangle G_s^0$(W), $\triangle G_s^0$(O)の差である。

$$\triangle G_{tr}^0 = \mu_{i,o}^0 - \mu_{i,w}^0 = \triangle G_s^0(O) - \triangle G_s^0(w) \quad (1)$$

また、$\triangle G_s^0$は、遠距離で働く静電相互作用$\triangle G_s^0$(el)、近距離で働く静電相互作用$\triangle G_s^0$(sr)、非静電的相互作用$\triangle G_s^0$(ne)で特徴付けられる(α、β、γは係数)。

$$\triangle G_s^0 = \alpha \triangle G_s^0(el) + \beta \triangle G_s^0(sr) + \gamma \triangle G_s^0(ne) \quad (2)$$

$\triangle G_s^0$(el)は溶媒の形成する場の効果とも考えられ、Born式などで表されるように、z、結晶イオン半径rおよび溶媒の比誘電率εが関わる。$\triangle G_s^0$(sr)は、i^zと溶媒分子との錯生成エネルギーとも考えられ、z、r、i^zの電子軌道、溶媒分子の極性などが関わる。

$\triangle G_s^0$(el)と$\triangle G_s^0$(sr)が大きいほどi^zは溶媒中で安定である。$\triangle G_s^0$(ne)は、溶媒分子間の結合を切断して、溶媒中にi^zを入れるための空孔を造るエネルギーであり、i^zの大きさと溶媒分子間の結合（構造性）の強さが関与する。$\triangle G_s^0$(ne)はi^zを溶媒から排除する効果として働き、大きいほどi^zは溶媒中で不安定である。

アルカリ金属イオン、ハロゲン化物イオンやClO_4^-, IO_4^-, BrO_3^-, NO_3^-, BF_4^- などのあまり大きくない1価多原子アニオンの$\triangle G_s^0$は主として$\triangle G_s^0$(el)によって決定され、$\triangle G_s^0$(sr)、$\triangle G_s^0$(ne)の寄与は小さい。dやf電子を持つ遷移金属イオンの溶媒和では、$\triangle G_s^0$(el)に加えて$\triangle G_s^0$(sr)が大きく寄与する。一方、かさ高いイオンの溶媒和では$\triangle G_s^0$(ne)を無視できない。例えば、Rが$CH_3(CH_2)_nCH_2$である$RCOO^-$のWからnitrobenzene(NB)への$\triangle G_{tr}^0$はnが1増加する毎に約3.7 kJ mol^{-1}減少する。これらのイオンの電荷はCH_2COO部分に偏在し、$CH_3(CH_2)_n$部分は中性である。中性部分の溶媒和は$\triangle G_s^0$(ne)によって支配され、水素結合性で構造性の高いW中の方がO中より大きく、中性部分の体積(CH_2の数n)に比例するので上記の結果となる。

以上のように、$\triangle G_{tr}^0$にはi^zの電荷、外殻電子軌道の種類、サイズ、i^z内での電荷の分布が深く係わる。また、O中にi^zと強く錯生成する中性配位子が存在すると、錯生成エネルギー分だけ$\triangle G_{tr}$が小さくなる（このような移動を促進移動と呼ぶ）。

単イオンのW/O界面移動とイオン対抽出平衡

従来のイオン対抽出に関する研究の大部分では、抽出反応の過程を、① 先ず、W中の目的イオンMがW中で対イオンXとイオン対を生成する、② 次いで、中性のイオン対がOに移動する、③ 移動したイオン対はO中である程度解離するとしている。しかし、εの大きなW中でのイオン対生成がεの小さいO中でのそれに勝るという考えは電解質溶液論の常識と矛盾し、この機構には疑問が残る。また、この機構で抽出平衡定数K_{ex}をM, Xの溶液化学的性質と関係付けて説明することは難しい。一方、少数ではあるが、①MおよびXは単イオンとしてそれぞれの$\triangle G_{tr}^0$にしたがって電気的中性則を満足しながらWからOに移動し、②εの小さいO中で一部はイオン対を生成すると考えた研究もある。著者らは、後者の機構を仮定した研究によって、イオン対抽出におけるMの分配比R_Mおよび抽出平衡定数K_{ex}は、M, XのW/O界面移動標準自由エネルギー$\triangle G_{tr,M}^0$、$\triangle G_{tr,x}^0$、O中でのイオン対生成定数K_{ip}、O中での配位子YとMとの錯生成定数K_{st}が既知であれば、次の諸式によって理論的に予測できることを見い出した[10]。また、これを実験的に証明した。ここでは、濃度C_M^0のMを含むWに濃度C_x^0 ($=\alpha C_M^0$)のXを加えてWと等容のOと振り混ぜ、MをOに抽出するとしている。以下には、M、Xが1価イオンであり、活量係数は全て1である簡単な例のみを示す。

[a] O中でMがXとイオン対M･Xを生成する場合（錯生成はないとする）

$$(\triangle G_{tr,x}^0-\triangle G_{tr,M}^0)/RT = \ln\left[(1+R_M)^2\left[-1+\{(1+R_M+4K_{ip}R_MC_M^0)/(1+R_M)\}^{1/2}\right]^2/4(C_M^0K_{ip})^2\{(\alpha-1)R_M+\alpha\}\right] \quad (3)$$

式(3)は、C_M^0が希薄でK_{ip}が小さくイオン対生成を無視できる場合には式(4)、さらに$\alpha=1$の場合には式(5)のように簡単な関係となる。また、C_M^0が濃厚でR_MおよびK_{ip}が大きくO中でイオン対生成が優先する場合には式(6)のようになる。

$$(\triangle G_{tr,x}^0-\triangle G_{tr,M}^0)/RT = \ln[R_M^2/\{(\alpha-1)R_M+\alpha\}] \quad (4)$$

$$(\triangle G_{tr,x}^0-\triangle G_{tr,M}^0)/RT = 2\ln R_M \quad (5)$$

$$(\triangle G_{tr,x}^0-\triangle G_{tr,M}^0)/RT = \ln[R_M^2/C_M^0K_{ip}\{(\alpha-1)R_M+\alpha\}] \quad (6)$$

[b] O中でMが中性配位子Yと錯体MYを生成し、MのW/O界面移動が促進される協同イオン対抽出の場合（イオン対生成はないとする）

$$(\triangle G_{tr,x}^0-\triangle G_{tr,M}^0)/RT = \ln[R_M^2/[R_M^2/[(1+K_{st}C_{Y,o})\{(\alpha-1)R_M+\alpha\}]] \quad (7)$$

ここで、$C_{Y,o}$はO中のYの濃度である。式(7)は、K_{st}が小さくC_Y^0が希薄で、錯生成を無視できる場合には式(4)と、さらに$\alpha=1$の場合には式(5)と一致する。一方、K_{st}が大きく、C_Y^0が濃厚であって、O中で錯生成が優先する場合には次式で書き換えられる。

$$(\triangle G_{tr,x}^0-\triangle G_{tr,M}^0)/RT = \ln[R_M^2/[K_{st}C_Y^0\{(\alpha-1)R_M+\alpha\}]] \quad (8)$$

これらの式は、R_MとK_{ex}の関係から、容易にK_{ex}を用いて書き換えることができる。例えば、イオン対生成および錯生成を無視できるときには、次式のようになる。

$$\ln K_{ex} = (\triangle G_{tr,x}^0-\triangle G_{tr,M}^0)/RT \quad (9)$$

各種酸化状態のU, Np, Puイオン POによるWからOへの促進移動

VITIESによって標記イオン移動波を観測した[11]。アクチノイドイオンのほとんどは極めて親水性であって、容易にOに移動しないから、移動促進のために中性配位子であるPO類(BDPPM、BDPPE、TDPPM)をO中に加えた。これらのPOは、かさ高いためにO中で安定である、金属イオンには強く配位するがH^+には配位し難い、構造の異なった誘導体の合成が容易であるなどの特徴を有し、酸性溶液中の類似した性質を持つアクチノイドイオンの相互分離に好都合と考えたからである。

図3にBDPPMを用いた場合のボルタモグラムの例を示した。各種のU, Np, Pu, イオンのうちUO_2^{2+}の移動が最も容易（△Vが最も負）に達成されること、移動の容易さは金属イオンの酸化状態についてM(VI)>M(III)>M(IV)>M(V)の順であることが分かる。POを変えたところ、いずれのイオンについても促進効果は BDPPM=TDPPM>BDPPEの順であった。

一方、VITIESで測定したイオン移動半波電位

（$\triangle V_{1/2}$）とイオン対袖出法で求めた抽出定数(K_{ex})とを比較し、実測のK_{ex}は$\triangle V_{1/2}$から予測されるそれより数桁大きいことが分かった。これは、イオン対抽出平衡後の母液中の化学種（例えば、M(VI)の抽出化学種は$[MO_2(PO)_3]^{2+}$）と、W/O界面移動反応に関与する化学種｛例えばM(VI)の移動種は$[MO_2(PO)]^{2+}$または$[MO_2(PO)_2]^{2+}$｝とが異なるためであると結論した。

さらに、イオン移動波の理論解析の結果、ほとんどのイオンの界面移動は速く拡散律速であるが、H_2SO_4を含むWからDCEへのNpO_2^{2+}の界面移動反応は遅いことが判明した。これは、W/O界面でNpO_2SO_4からSO_4^{2-}が脱離する反応が遅いためてある。

アクチノイドイオンの新しい電解分離法の開発

図３のようなボルタモグラムから、POによるアクチノイドイオンの液々間促進移動反応に基づけば、U, Np, Puの電解相互分離が可能であると考えられる。そこで、UO_2^{2+}、NpO_{2+}、Pu^{4+}および0.2M H_2SO_4を含むWと10^{-2} M BDPPMを含むDCEからなる電解セルを試作し、

銀塩化銀電極	0.1M H_2SO_4	10^{-2}M BDPPM	0.1M H_2SO_4	銀塩化銀電極
	10^{-2}M UO_2^{2+}	10^{-4}M	X M UO_2^{2+}	
		$UO_2^{2+}\cdot(TPhB^-)_2$		(10)
（参照電極）	（内部水溶液）	（ＤＣＥ液膜）	試科水溶液）	（参照電極）

W/DCE間に定電位差を印加して電解を行い、UO_2^{2+}、NpO_{2+}、Pu^{4+}が等濃度であればUO_2^{2+}のみを定量的にDCEに抽出分離できることを見い出した。この電解分離法は、対イオンを加えることなくイオン移動を達成できる、印加電位差の選択によって分離・抽出効率を加減できるなどの特徴を持つ。

UO_2^{2+}用液膜型イオン選択性電極の開発

著者らはすでに、イオンの液々界面イオン移動ボルタモグラムが観察できれば、原理的には、そのイオン用の液膜型イオン選択性電極(ISE)の作成が可能であること、ボルタモグラム半波電位は選択性の指標であることを明らかにしている[12]。本研究では、UO_2^{2+}のW/DCE間移動ボルタモグラムを参照して、次のセル式のような液膜型ISEを設計した(11)。このISEは、試料水溶液中の 5×10^{-5}から0.05MまでのUO_2^{2+}に理想的に応答(ネルンスト応答)した。

4．まとめ

本研究では、イオンの溶媒和や液々界面でのイオン移動現象の基礎的理解に立脚して、アクチノイドイオンの新分離法や新センサーの開発を進めた。また、このような基礎研究や応用研究にとってVITIESで得られた知見およびボルタンメトリー的概念が有用であることを示した。今後は、アクチノイドイオンの溶液内反応の研究や分離、検出の高度化のために、VITIESによる研究を継続するとともに、次のような方法の開発を進める所存である。

① 類似した性質を持つアクチノイドイオンの相互分離のための新電解分離法： 両端に電位勾配を与えた極めて長い電解カラムセルに試料液を流しながら定電位差電解する方法（電解イオンクロマトグラフィーと命名しようと考えている）。

② 液々界面でのイオン移動機構やイオン移動速度の正確な把握を目的とした新ボルタンメトリー電極：回転液膜リンクディスク電極。

③ ウランISEと同原理のプルトニウム及びネプツニウムイオンセンサー。

参考文献

1)S.Kihara, Z.Yoshida, T.Fujinaga, Bunseki kagaku 31(1982)pp.E297－E300.
2)S.Kihara, M.Suzuki, K.Maeda, K.Ogura, S.Umetani, M.Matsui, Z.Yoshida, Anal.Chem .58(1986)pp. 2954－2961.
3)S.Kirara, K.Maeda, Prog.Surf.Sci. 47(1994)pp. 1－54.
4)S.Kihara, Trend in Electrochemistry, ed. J.Menon, Council of Scientific Integration, India, in press.
5)T.Fujinaga, S.Kihara, CRC Critical Rev. Anal. Chem. 6(1977)pp. 223－254.
6)H.Aoyagi, Z.Yoshida, S.Kihara, Anal.Chem.59(1987)pp. 400－405.
7)木原壮林、 吉田善行、 青柳寿夫、 分析化学40(1991)pp. 309－323.
8)S.Umetani, N.Shigemura, S.Kihara, M.Matsui, Talanta 38(1991)pp. 653－657.
9)K.Ogura, S.Kihara, S.Umetani, M.Matsui, Bull.Chem.Soc.Jpn. 66(1993)pp. 1971-1978
10)木原壮林、Denki Kagaku 63(1995)pp. 363-368
11)Z.Yoshida, H.Aoyagi, Y.Meguro, Y.Kitatsuji, S.Kihara, J.All.Ccmp. 213/214 (1994)pp. 324－327.
12)S.Kihara, Z.Yoshida, Talanta 31(1984)pp. 789－797.

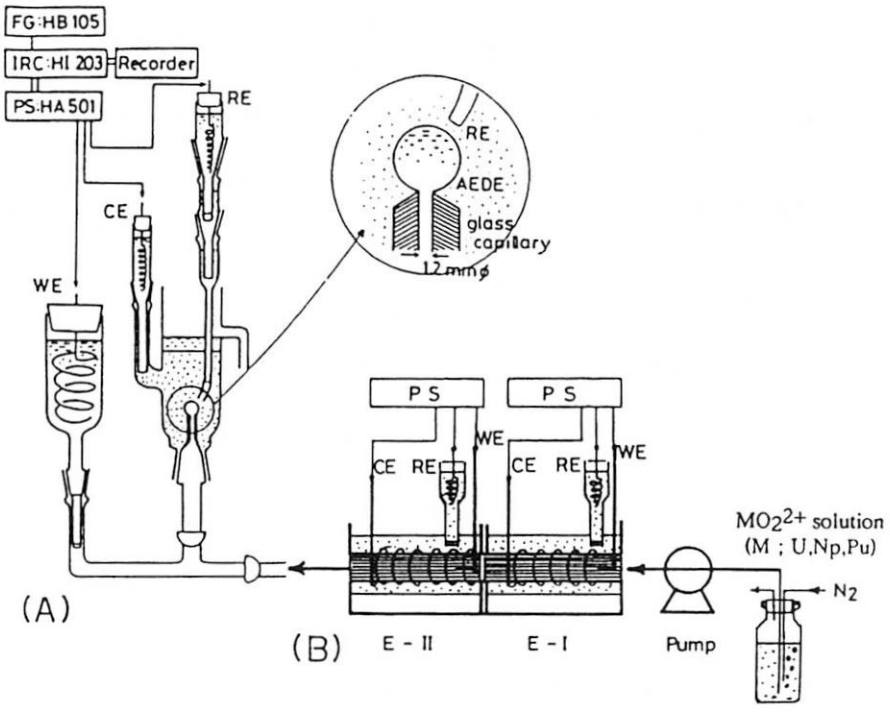
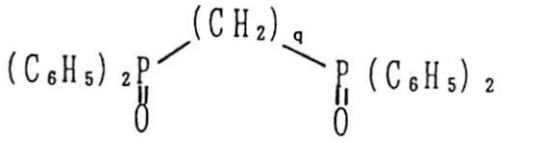
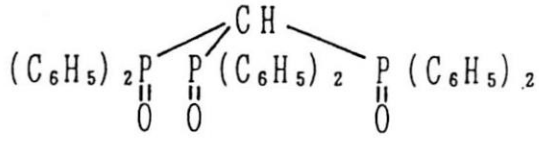


図1 アクチノイドイオンのW/O界面移動ボルタモグラム測定用電解セルの構成
(A):液滴電極セル、(B):二段階カラム電極、AEDE:液滴電極、WE:作用電極、CE:対極、RE:参照電極、PS:ポテンショスタット、IRC:液抵抗補償装置、FG:関数発生器



q=1: Bis(diphenylphosphinyl)methane (BDPPM)

q=2: Bis(diphenylphosphinyl)ethane (BDPPE)



Tris(diphenylphosphinyl)methane (TDPPM)

図2 使用したホスフィンオキシド類

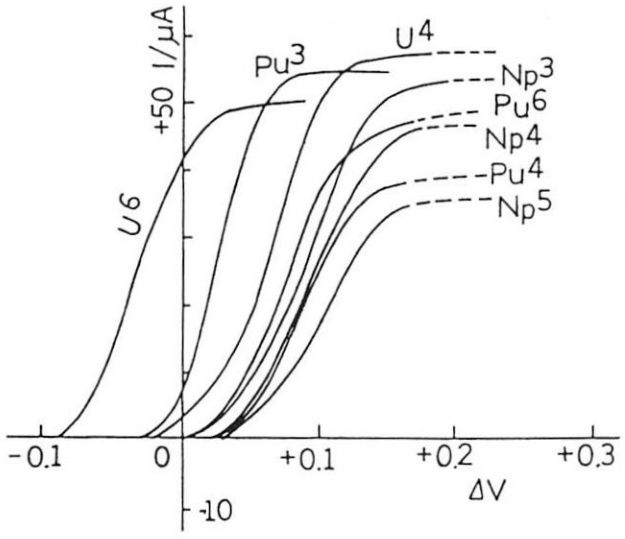


図3 アクチノイドイオン（M^n）のWからDCEへの移動ボルタモグラム

W中：0.1 M H_2SO_4 + 10^{-4} M M^n

DCE中：0.05 M $CV^+ \cdot TPhB^-$ + 10^{-3} M BDPPM

M^6：MO_2^{2+}，M^5：MO_2^+，M^4：M^{4+}，M^3：M^{3+}

アクチノイドイオンの酸溶液中における放射線誘起酸化還元反応の研究

東京大学工学部　石榑顕吉、勝村庸介、広石大介、松浦千尋
永石隆二、堂前雅史
原研先端基礎研究センター　吉田善行、木村貴海、青柳寿夫、加藤義春
原研燃料研究部　白石浩二

1．目的

酸溶液中でのアクチノイドイオンの放射線誘起による酸化還元反応に関する研究は、原子力分野、特に現在のPUREX法による使用済み核燃料再処理における水相中での放射線効果を把握する上で重要である。このような放射線効果は放射線のエネルギーが溶液中の電子の大半を所有する酸溶液へ付与されることに始まる。ここで、酸溶液は分解し化学的に活性な生成物を生じ、この生成物が溶液中のアクチノイドイオンと酸化還元反応を起こす。このため、硝酸をはじめとする高濃度酸溶液の放射線化学に関する研究を行ってきた[1]。

一方、アクチノイドイオンが選択的に光吸収をすることから、これに伴う光化学反応を再処理工程でのアクチノイドイオンの原子価調整に適用するという研究が近年、特にウラニルイオン(UO_2^{2+})を中心になされてきた[2]。工学的には様々な条件下でUO_2^{2+}の光還元の量子収率$\phi(U^{IV})$が求められてきたものの、光還元機構に関する議論は必ずしも十分に行われていないのが現状である。

本報告では酸溶液中におけるUO_2^{2+}の光還元に関する研究を中心に述べる。ここで、$\phi(U^{IV})$のアルコールや酸溶液依存性を求め、UO_2^{2+}の光還元機構に関する検討を行った。そして、UO_2^{2+}系の比較として、ネプツニルイオン(NpO_2^{2+})の光還元の実験も同様に行った。

2．実験

光還元実験は全て $[UO_2^{2+}]$=50mM で行った。還元剤としてのアルコール(ROH_2OH)はメタノール(MtOH)、エタノール(EtOH)、イソプロパノール(iso－PrOH)を用いた。また、酸溶液として硫酸(H_2SO_4)、リン酸(H_3PO_4)、過塩素酸(H_3PO_4)を用いた。

光還元量子収率$\phi(U^{IV})$は、光照射(ex.407±6nm、室温)により試料が吸収した光子数に対するU^{IV}生成のプロットの傾きより求めた。その際、光量子計としてシュウ酸第二鉄を含んだ50mM H_2SO_4溶液($\phi(Fe^{3+}, 405nm)$=1.13)を用いた。光還元により生成したU^{IV}の測定法としてこのイオンの650nmでの光吸収を用いずに，グラッシィカーボンを作用電極とするフロークーロメトリーによりこのイオンを電解酸化することで定量した[3]。

UO_2^{2+}の励起種($^*UO_2^{2+}$)の発光測定は$[UO_2^{2+}]$=0.1～50mMで行った。$^*UO_2^{2+}$の発光強度は蛍光光度計(ex.365nm)で測定し、Nd:YAGパルスレーザー(ex.266nm)を用いて発光の時間プロファイル(SMA)をとりRCH_2OH未添加時の寿命τ_oを求めた[4]。発光強度のRCH_2OH濃度依存性によりStern－Volmer定数Ksvを求め、Ksvとτ_oにより$^*UO_2^{2+}$の消光の速度定数kq($Ksv=k_q\cdot\tau_o$)を求めた。

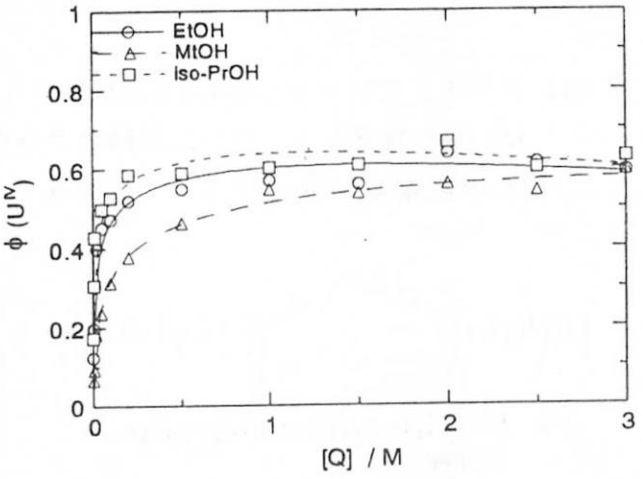


Figure 1 Photoreduction of UO_2^{2+} with alcohol in deaerated 0.5M H_2SO_4

3．結果と議論

<u>$\phi(U^{IV})$のアルコール依存性</u>　：　脱気した0.5M H_2SO_4中での $[RCH_2OH]$ に対する$\phi(U^{IV})$のプロットをFig.1に示す。RCH_2OHを添加しないと U^{IV}は生成しないが、$[RCH_2OH]$ 増加に伴い $\phi(U^{IV})$ は増加し、やがて一定値(～0.6)に達する。これは UO_2^{2+}の還元を含んだRCH_2OHによる $^*UO_2^{2+}$の消光過程がその他の脱励起過程（発光や UO_2^{2+}に水和している水分子のOH振動子による緩和）とともに起きているからである。この消光過程を $^*UO_2^{2+}$と RCH_2OH の会合に付随して起る $^*UO_2^{2+}$の物理・化学消光であるとし、$\phi(U^{IV})$ の定式化を行った。

$UO_2^{2+}+h\upsilon\,(photon)\rightarrow{}^*UO_2^{2+}$ (1)

${}^*UO_2^{2+}\rightarrow UO_2^{2+}$ (2)

${}^*UO_2^{2+}\rightarrow UO_2^{2+}+h\upsilon\ (photon)$ (3)

${}^*UO_2^{2+}+RCH_2OH\rightarrow[UO_2^{2+}\cdots RCH_2OH]$

$;k_q(quenching)$ (4)

${}^*[UO_2^{2+}\cdots RCH_2OH]\rightarrow UO_2^{2+}+RCH_2OH$

$;k_p(physical)$ (5)

${}^*[UO_2^{2+}\cdots RCH_2OH]\rightarrow UO_2^{+}+R\cdot CHOH+H^+$

$;k_c(chemical)$ (6)

$\phi(U^{IV})=\{(\tau_o\cdot k_q[RCH_2OH])/(1+\tau_o\cdot k_q[RCH_2OH])\}$

$\{k_c/(k_p+k_c)\}$ (7)

ここで、$*[UO_2^{2+}\cdots RCH_2OH]$ は仮想的な 励起錯体(exciplex)である。R·CHOHは RCH_2OH の α-CH結合からH原子引抜きによって生成したα-ヒドロアルキルラジカルで、77Kにおける UO_2^{2+}−RCH_2OH マトリックスへの光照射で得られるESRスペクトルにより観測されている[5]。また、準備実験で tert-BtOH によるUO_2^{2+}の光還元がほとんど起きなかったことから、R·CHOHの前駆体をOHラジカルとすることは考えにくい。そして、このR·CHOHは還元性が強く、ただちに UO_2^{2+} を還元しUO_2^{+}を生成する。そして、UO_2^{+}は不均化反応によりU^{IV}/2を生成する。

$R\cdot CHOH+UO_2^{2+}\rightarrow RCHO+UO_2^{+}+H^+$ (8)

$UO_2^{+}+UO_2^{+}+4H^+\rightarrow U^{IV}+UO_2^{2+}+2H_2O$ (9)

Fig.1中の $[RCH_2OH]$ 低濃度の領域で $\phi(U^{IV})$ は急激に増加しており、それぞれのRCH_2OHで異なった傾向を示している。この領域での $\phi(U^{IV})$の増加は上式中の第一項、特にRCH_2OHによる ${}^*UO_2^{2+}$の消光の速度定数k_qに依存している。式(7)によるとこの k_q は $\phi(U^{IV})^{-1}$-$[RCH_2OH]^{-1}$ プロットの直線の傾きにより求めることができる。このk_q(EtOH添加系)を発光測定により求めたk_qと併せてFig.2 (H_2SO_4中) に示す。両実験により求めた k_q が良く一致していることから、上反応機構とそれに基づく $\phi(U^{IV})$ の定式化が妥当であることを確認した。

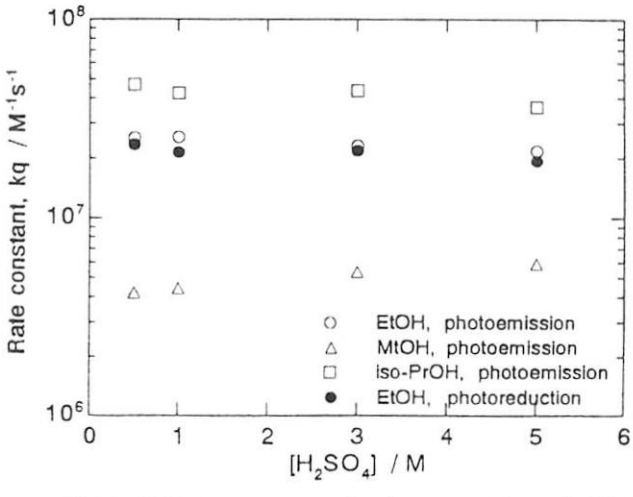


Figure 2 Rate constants for the quenching of ${}^*UO_2^{2+}$ by alcohols in H_2SO_4 solutions

Fig.2によると ${}^*UO_2^{2+}$ と RCH_2OH の間で100〜1000回の衝突後、${}^*UO_2^{2+}$の消光が起きていることになる(拡散律速:〜$10^{10}M^{-1}s^{-1}$)。それぞれの RCH_2OH で化学消光により一種類のラジカル($CH_3O\cdot CH_3\cdot CHOH$, $(CH_3)_2\cdot COH$)のみが生成することを考え合わせると、消光の際の ${}^*UO_2^{2+}$に対する RCH_2OH の配位は任意のものではなく、極性等を因子としたある特定のものであると考えることができる。

また、k_q(iso-PrOH)>k_q(EtOH)>k_q(MtOH) の傾向を得たが、これはH原子の引抜かれ易さに対応している(解離エネルギーD(CH)/kJ·l : MtOH, 393; EtOH, 380.5; iso-PrOH, 368.0)。

さらに $[H_2SO_4]$ によって各 RCH_2OH の k_q は多少の増減はあるものの、オーダーとしては変化していない。これにより、RCH_2OH による ${}^*UO_2^{2+}$ の「トータル」の消光は UO_2^{2+} 周囲の状況（水和や錯形成）に影響を受けないことがわかる。

<u>$\phi(U^{IV})$の酸溶媒依存性</u> : Fig.1において$[RCH_2OH]$が高くなると$\phi(U^{IV})$は一定であり、それぞれのRCH_2OHでほとんど差異がなくなる。この濃度領域では上式中の第一項はほとんど1となり、$\phi(U^{IV})$ は第二項の RCH_2OH による ${}^*UO_2^{2+}$ の消光における化学消光の割合 $k_c/(k_p+k_c)$ に対応する。この第一項がほとんど 1 であると見なしうる $[EtOH]$=1.5M における各酸溶液中での $\phi(U^{IV})$ を Fig.3 に示す。H_3PO_4中でU^{IV} は $[H_3PO_4]$<2.0Mにおいて $U(HPO_4)_2$ となり中性化して沈殿してしまうため、それ以上の濃度で実験を行った。

実験結果によるとそれぞれの溶液中における脱気系での$\phi(U^{IV})$は酸濃度の増加とともに直線的に増加しており、$\phi(U^{IV})$の値は($HClO_4$系)<(H_2SO_4系)<(H_3PO_4系)となっている。ここで用いた酸溶媒自体は分解していないと考えられる。(HNO_3の場合、HNO_2が生成する。)従って、この結果は $k_c/(k_p+k_c)$の値が錯形成等、UO_2^{2+}をとりまく条件を反映しており、${}^*UO_2^{2+}$ と RCH_2OH の間に水分子や酸溶質が介在し反応が進行していることを示唆している。

H_2SO_4に関しては脱気系とともに酸素飽和系も示す。酸素飽和系での$\phi(U^{IV})$は脱気系のほぼ半分となっている。これは生成したR·CHOHがO_2と優先的に反応し、R·CHOH による UO_2^{2+} の還元反応が抑制されるためである。R·CHOH と O_2 の反応後、$1/2H_2O_2$が生成する[6]が、今回の酸濃度領域では H_2O_2 は U^{IV} を酸化しない

$R\cdot CHOH+O_2\rightarrow R\cdot CHOHO_2\rightarrow RCHO+1/2H_2O_2+1/2O_2$ (10)

<u>NpO_2^{2+}の光還元反応</u> : 上述のUO_2^{2+}系との比較のために、0.5M H_2SO_4 中での EtOH による NpO_2^{2+} の光還元実験を行った ($[NpO_2^{2+}]$=10mM、ex.254nm、室温)。その際、最終生成物としてNp^{V}、Np^{III}は生成せず、NpO_2^{+} のみが生成した。

Fig.4に光還元量子収率 $\phi(NpO_2^{+})$ の$[EtOH]$依存

性（脱気系）を示す。これによると、$\phi(NpO_2^+)$は[EtOH]<0.1MでUO_2^{2+}系とほぼ同程度の増加傾向を示した。また、[EtOH]>0.1Mでほとんど一定値をとったが、UO_2^{2+}系に比べ小さい値(~0.15)を得た。これらの結果をUO_2^{2+}系と同様の光還元機構をもとに考えると、EtOHによる$*NpO_2^{2+}$の消光のStern-Volmer定数KsvはUO_2^{2+}系と同程度の値を持っており、化学消光の割合$k_c/(k_p+kc)$がUO_2^{2+}系に比べ小さくなっている(~0.15)。ここで、$*NpO_2^{2+}$からの発光がないため、Ksvから速度定数k_qと$*NpO_2^{2+}$の寿命τ_oを分離することができない。今後、この二つのパラメータを分離する実験を行う必要があろう。

また、酸素飽和系での$\phi(NpO_2^+)$は脱気系とほとんど一致している。これは$R\cdot CHOH$とO_2の反応後生成したH_2O_2がNpO_2^{2+}を還元していることに起因している。

$$2NpO_2^{2+} + H_2O_2 \rightarrow 2NpO_2^+ + 2H^+ + O_2 \qquad (11)$$

4．まとめ

本研究により酸溶液中でのUO_2^{2+}のアルコールによる光還元反応の機構を明らかにした。今後、再処理工程で用いられる硝酸中での光還元反応に関する検討を行う必要がある。そして、さらにアクチニルイオンの光還元反応に関して統一的に検討するため、PuO_2^{2+}やAmO_2^{2+}の光還元の実験を行う必要があろう。

参考文献

(1) Y.Katsumura, P.Y.Jiang, R.Nagaishi, T.Oishi, K. Ishigure and Y.Yoshida, J.Phys.Chem.95(1991) pp. 4435-4439. ; P.Y.Jiang, R.Nagaishi, T. Yotsuyanagi, Y.Katsumura and K.Ishigure, J.Chem. Soc. Faraday Trans.90(1994) pp. 93-95.;R.Nagaishi, P.Y.Jiang, Y.Katsumura and K.Ishigure, J.Chem.Soc. Faraday Trans.90(1994) pp. 591-595.

(2) L.M.Toth, J.T.Bell and H.A.Friedman, ACS Symp.Ser. 117(1980) pp. 253-266

(3) H.Aoyagi and Z.Yoshida, Anal.Chem.59(1987) pp. 400-406

(4) Y.Kato, G.Meinrath, T.Kimura and Z.Yoshida, Radiochim.Acta 64(1994) pp. 107-111

(5) D.Greatorex, R.J.Hill, T.J.Kemp and T.J.Stone, J.Chem.Soc.Faraday 168(1972) pp. 2059-2076; T.Harazono, S.Sato and H.Fukutomi, Bull. Chem. Soc. Japan 57(1984) pp. 768-770

(6) E.Biergbakke, Z.D,Draganic, K.Sehested and I.G. Draganic, Radiochim.Acta 48(1984) pp. 65-71

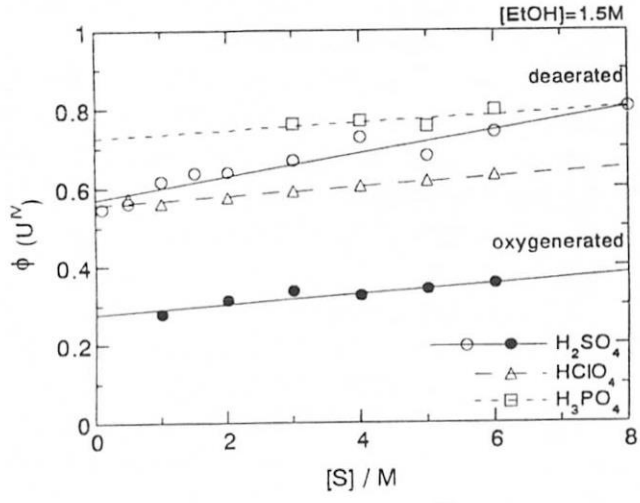


Figure 3 Quantum yields of U^{IV} in acid solutions

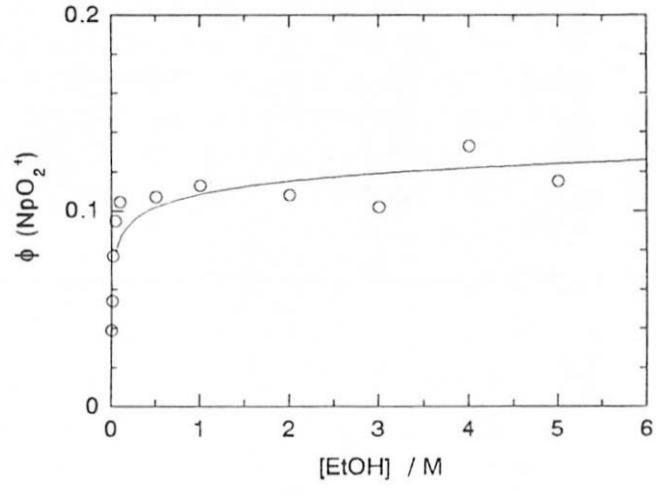


Figure 4 Photoreduction of NpO_2^{2+} with ethanol in deaerated 0.5M H_2SO_4

再処理プロセスにおける長寿命核種の分離制御に関する基礎的研究

東大工学部
原研プロセス安全工学研究室

鈴木篤之、宇佐見剛
前田充、藤根幸雄
内山軍蔵、木原武弘
朝倉俊英、宝徳忍

1．目的

核燃料再処理工程中におけるテクネチウム(Tc)の挙動は、共抽出による分配工程への移行と分配工程での触媒作用の点で解明すべき課題となっている。再処理工程におけるTcの挙動を予測、あるいは制御するためにはTcがそれぞれの工程中でどのような原子価で安定に存在するかを理解する必要がある。Tcは再処理で想定される硝酸溶液中ではⅦ価が安定である。このため、再処理工程でUやPuの原子価制御に使用される酸化還元剤や、その他将来のプロセス制御で使用される可能性のある試薬とどのような酸化還元反応を起こすのか、またそのkineticsはどのようなものであるかを把握することが重要である。そこで本研究では、Tcの模擬物質としてレニウム(Re)を用いて、原子価の高速分析が可能なレーザーラマン分光法によりReの酸化還元反応の反応速度の測定を行った。

2．実験方法

購入したRe金属試料を３M硝酸溶液に溶解し、Re母液とした。母液中のRe濃度は0.54Mであり、原子価はⅦ価であった。

ラマン分光の光源としては、出力約2.5Wのアルゴンレーザを用い、その514nmの発振線を利用した。Re試料溶液を石英セルに入れ、単レンズで集光したレーザ光を上方から照射し、前面、背面からのラマン散乱光をそれぞれレンズとミラーで集光して分光器へ導いた。測定時間は0.2秒、繰り返し周期は１秒とした。濃度の定量は536nmのラマン散乱線を用いた。

Reの原子価を調整するためにここでは還元剤を用いた。用いた還元剤は、チオシアン酸、アスコルビン酸であり、それぞれ50mg、30mgを0.5mLの蒸留水中に溶解させ、これらの溶液にRe母液を3mL添加し、Reの試料溶液とした。さらに本研究では、亜硝酸の分解剤としてスルファミン酸を用いた。

3．結果と考察

本研究実験体系におけるReのラマンスペクトルを、過塩素酸溶液ならびに硝酸溶液中で測定し、文献値と比較した結果、過塩素酸溶液中でのスペクトルは文献値と非常に良い一致を示すことが確認され、また硝酸溶液中においてはピークの値が過塩素酸のピーク値に比べて少し大きくなる程度であった。このことは、ラマンスペクトルの変化を利用して原子価の変化を議論する本研究の妥当性を保証するものである。

亜硝酸分解剤として添加したスルファミン酸がReと反応してしまうと、還元剤として別途添加するチオシアン酸やアスコルビン酸の効果が議論できないことになる。このため、まずスルファミン酸とRe(Ⅶ)との反応が起こり得るか否かをラマンスペクトルを測定して検討した。その結果、スルファミン酸はRe(Ⅶ)とは反応しないことが確認された。これを受けて、以下に２種類の還元剤による還元ならびにその後の再酸化反応について述べる。

アスコルビン酸を添加した場合、添加後１秒から５時間までの間にはラマンスペクトルに大きな変化は観測されなかった。この結果については２つの可能性がある。１つはアスコルビン酸が硝酸と反応し分解した結果Re(Ⅶ)が還元されなかった可能性、もう一方はアスコルビン酸によってRe(Ⅶ)は還元はされるが、その速度が速くかつ還元されて生成したRe(Ⅴ)が不安定で急速に再酸化された可能性である。今後は、速い反応に追従できるラマン分光システムを構築するとともに、電気化学的見地から詳細な還元メカニズムを検討する必要がある。

還元剤としてチオシアン酸を使用した結果を図１、２に示す。図１はラマン散乱線からReの再酸化が確認された結果を示しており、また図２は温度を変化させたときのラマンスペクトルの測定結果を示している。図１に見るように、チオシアン酸を添加するとRe(Ⅶ)の濃度は1秒以内に0になる。これに対応して図２の吸光度は0から0.15へ増加している。この後、チオシアン酸と硝酸の間に錯体が形成され、この形成反応がゆっくりとしたものであるため、図２の吸光度は急速な上昇の後にゆっくりと増加している。このように、いったんRe(Ⅶ)を還元しRe(Ⅴ)と錯体を形成しているチオシアン酸は、その後しだいに溶液中に大量に存在する硝

酸と反応を起こすため、錯体化によって安定化されていたRe(V)が不安定となり、再酸化されていくことになる。これが図１に示されている散乱線シグナルの上昇につながる。

4．まとめ

本研究では、ラマン分光分析システムを構築し、Tcの模擬物質としてのReの還元反応を明らかにできた。ラマン分光システムで硝酸溶液中でのReの還元反応を検討した結果、スルファミン酸とアスコルビン酸によってはRe(Ⅶ)が還元されないことを確認した。また、チオシアン酸によってはRe(Ⅶ)はいったんは還元されるが、その後チオシアン酸が硝酸と反応することによって、Re(Ⅶ)へ再酸化されることを示すことができた。

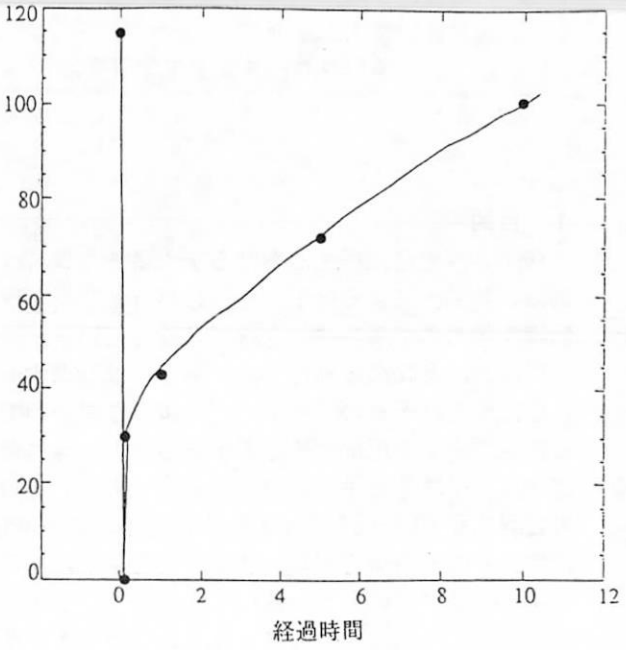


図１　ラマン散乱線によるチオシアン酸によるRe(VII)還元と再酸化

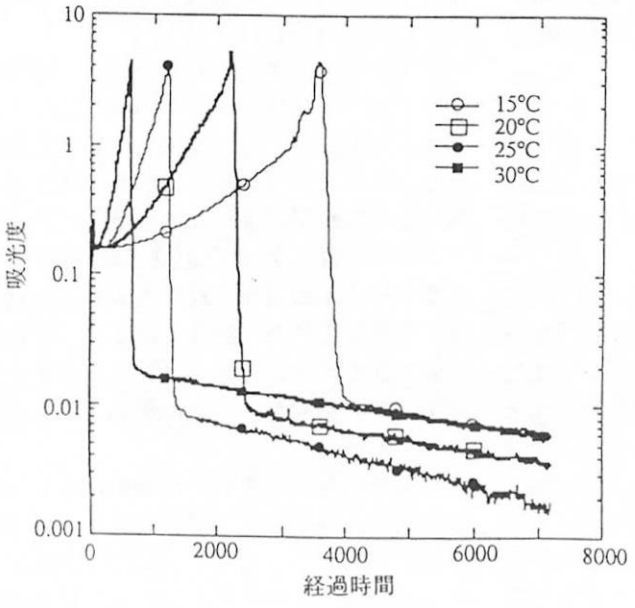


図２　ラマンスペクトルによるチオシアン酸によるRe(VII)還元と再酸化

アクチノイドの固相への吸着およびコロイドとの相互作用に及ぼす天然有機物の影響

東京大学大学院理学系研究科：富永　健、薬袋佳孝、高橋嘉夫、小橋浅哉
日本原子力研究所先端基礎研究センター：吉田善行、目黒義弘、木村貴海

アクチノイドの環境動態の把握は核燃料バックエンド化学の重要な研究課題の一つである。本研究では、アクチノイドの固相やコロイドとの相互作用に対するフミン酸等の天然有機物の影響を溶液化学、コロイド化学などの基礎化学的な見地から実験的に解明することを目的とする。これにより、環境でのアクチノイドの挙動をより正確に予測するために必須な実験室系における基礎的データが得られるものと期待される。

これまでに．アクチノイド(III)－フミン酸錯体の錯生成定数の測定、ｐＨ並びにイオン強度に対する錯生成定数の依存性、環境での溶存フミン酸錯体の安定度の推定、アクチノイド(III)の固液分配係数の測定、モンモリロナイトなどの粘土鉱物へのアクチノイドの吸着やイオン交換に対する天然有機物の影響の評価などの研究を進めてきた。本年度は、アクチノイド(III)とフミン酸の錯生成に対するカルシウム及びマグネシウムの影響[1]、蛍光寿命測定によるポリカルボン酸錯体中のユウロピウム(III)の水和数の推定[2]について、主に研究を進めた。

A．アクチノイド(III)とフミン酸の錯生成に対するカルシウム及びマグネシウムの影響

1．目的

これまでの研究で、フミン酸錯体は水圏でのアクチノイド(III)の溶存化学種として重要であること[3, 4]、粘土鉱物などの固相共存下ではアクチノイド(III)はフミン酸錯体として固液間に分配されること[3, 5]などを明らかにしてきた。これらの研究では、溶存化学種のスペシエーション計算に際して、ｐＨ、支持電解質濃度、共存配位子（炭酸イオンや水酸基）の影響について考察してきた。しかし、環境には様々な無機イオンなどが存在している。このため、環境でのアクチノイドの挙動をより正確に推定するには、これらの環境に存在する化学成分との反応なども実験的に検討して行く必要がある。本研究では、アクチノイド(III)－フミン酸錯体の生成に対するカルシウム並びにマグネシウムの影響について検討した。

2．実験方法

水田土壌より抽出、精製したフミン酸を実験に用いた。カルシウム、マグネシウムが10^{-3}M程度、溶液中に含まれる場合のフミン酸の溶解度を求めた。ジ（２-エチルヘキシル）リン酸(DEEP)を用いた溶媒抽出法により[3, 4]、沈殿が生成しない濃度領域でのアメリシウム(III)及びユウロピウム(III)のフミン酸錯体の錯生成定数を測定した。アメリシウム(III)及びユウロピウム(III)はいずれもトレーサー濃度として実験を行なった。同様に、フミン酸沈殿が生成しない条件でトレーサー実験を行ない[3, 5]、粘土鉱物（カオリナイト）への吸着についても検討した。いずれの実験においても溶液のイオン強度の調節には過塩素酸－過塩素酸ナトリウムを用いた。

3．実験結果と考察

カルシウムまたはマグネシウムの添加により、フミン酸の溶解度の減少、アクチノィド(III)－フミン酸錯体の錯生成定数のみかけ上の減少、カオリナイトへのフミン酸の吸着量の増大などの影響が現れた。

(a)フミン酸の溶解度の減少　添加塩を変えた場合、Na塩≪Mg塩＜Ca塩の順でフミン酸の沈殿が多く生成した。この傾向は各陽イオンとフミン酸との錯生成の強さと一致している。沈殿と溶液間のユウロピウム(III)の分配にはフミン酸の分配との比例関係がみとめられた。このため、カルシウムやマグネシウムによりフミン酸が沈殿する場合には、アクチノイド(III)も同様に溶液から除去されるとみられる。

(b)アクチノイド(III)－フミン酸錯体の錯生成定数の減少　カルシウムまたはマグネシウムの添加によっても、抽出剤である DEHP のユウロピウム(III)に対する抽出特性には影響はみられなかった。このため、溶媒抽出の結果からの錯生成定数の算出モデルは既報[3, 4]と全く同様のものを適用した。得られた錯生成定数の一部を図１に示す。カルシウム、マグネシウムのいずれをも含まない場合に比べて、錯生成定数はみかけ上減少する傾向を示した。カルシウムまたはマグネシウムの濃度が高い場合には、錯生成定数はさらに減少した。アメリシウム(III)またはユウロピウム(III)がトレーサー濃度であるのに対して、マグネシウムやカルシウムは、はるかに多量に溶液中に存在している。カルシウムやマグネシウムは、フミン酸の錯生成サイトの占有、フミン酸分子とアメリシウム(III)やユウロ

ピウム(III)との間に働く静電的相互作用に対する遮蔽などの形で、錯生成定数のみかけ上の減少をもたらしたものと考えられる。マグネシウムに対してカルシウムでより錯生成定数の減少の程度が大きくなったのは、カルシウム－フミン酸錯体の安定度がマグネシウム－フミン酸錯体のそれよりも大きいためと考えられる。

カルシウムまたはマグネシウムによるアクチノイド(III)－フミン酸錯体の生成への影響を考慮して、環境中でのアクチノイド(III)－フミン酸錯体のみかけの錯生成定数を推定した。アクチノイド(III)の溶存化学種としてフミン酸錯体、加水分解種、炭酸錯体、リン酸錯体等を想定して、陸水系(pH=7, I=0.02, $[Mg^{2+}]$=0.2 mM, $[Ca^{2+}]$=0.2mM)並びに海水系(pH=8, I=0.7, $[Mg^{2+}]$=0.06M、$[Ca^{2+}]$=0.01M)について、スペーシエーション計算を行なった。カルシウム及びマグネシウムの存在によりフミン酸錯体のみかけの錯生成定数は低くなるものの、陸水中では依然としてフミン酸錯体がアクチノイド(III)の主な溶存種であり、海水中においても炭酸錯体と同程度の割合で存在していることが示された。

(c)カオリナイトへのフミン酸吸着量の増大　マグネシウムの添加により、フミン酸のカオリナイトへの飽和吸着量は増大した（図２）。これは、マグネシウムの錯生成によるフミン酸分子の負電荷の減少によるとみられる。アクチノイド(III)－フミン酸錯体が安定でアクチノイド(III)の固液分配がフミン酸の固液分配と一致する場合には、カルシウムやマグネシウムの存在により、アクチノイド(III)は固相・コロイド相へより多く分配されると考えられる。

４．まとめ

以上から、カルシウムやマグネシウムは不溶性の腐植物質の生成並びに粘土鉱物表面への腐植物質の吸着を促進するとみられる。アクチノイド(III)－フミン酸錯体が安定に存在する場合には、これらの不溶性の腐植物質にアクチノイド(III)が捕集されると考えられる。

B．蛍光寿命測定によるポリカルボン酸錯体中のユウロピウム(III)の水和数の推定

１．目的

トレーサー濃度のアクチノイド(III)のフミン酸錯体については単純なカルボン酸に比べて著しく高い錯生成定数が報告されている。これについてはフミン酸の高分子電解質としての性質によると考えられているが、結合サイトの構造などの詳細は明らかとなっていない。フミン酸分子中で金属イオンへの配位子として機能し得る官能基は主にカルボキシル基と考えられる。しかし、フミン酸自体は構造や分子量が異なる種々の分子の混合物であり、結合サイトに関する情報を得るには実験的な困難がある。このため、フミン酸のモデル物質として高分子電解質のポリカルボン酸を用いることが考えられる。

本研究では、アクチノイド(III)－フミン酸錯体中のアクチノイド(III)の配位状態に関する知見を得ることを目的とした。このため、レーザー誘起蛍光法によりユウロピウム(III)－ポリカルボン酸系でのユウロピウム(III)のf-f遷移の蛍光寿命を測定し、錯体中のユウロピウム(III)の水和数を推定した。

２．実験方法

溶媒抽出によりEu(III)－ポリカルボン酸錯体の錯生成定数を測定した[3, 4]。ポリマレイン酸(PMA)またはポリアクリル酸(PAA, 平均分子量:2000, 250000)をEu(III)水溶液に加え、２４時間以上放置して平衡としたNd:YAG レーザー(355nm)励起色素レーザー(465nm)でEu(III)を励起し、5D0→7F2 遷移の発光から蛍光寿命を求めた。

３．実験結果と考察

フミン酸錯体と同様に、みかけの錯生成定数は解離度と共に増大し、支持電解質濃度に対しては減少した。ポリカルボン酸は一分子中に多くの解離基を持つ高分子電解質であることから、この結果は金属イオンとの静電相互作用に関する高分子電解質モデルによって説明することが出来る。

水溶液中のEu(III)の蛍光寿命（τ_{obs}）はＯＨ振動へのエネルギー移動による消光に大きく影響されるので、Eu(III)の内圏水和数（n_{H_2O}）との関係は、

$$n_{H_2O} = 1.07 \cdot \tau_{obs}^{-1} - 0.62$$

と表される[6]。この関係からポリカルボン酸錯体中のEu(III)の水和数の pH 依存性を求めた（図３）。Eu(III)の水和数は約 pH3 で急激に減少しているが、これはEu(III)とポリカルボン酸との錯生成によるものとみられる。これに対して、pH4 以上では水和数はほぼ一定となった。Eu(III)の水和数を９として水和数と配位数との和をこれに等しいと仮定すると、Eu(III)に対するポリカルボン酸の配位数はみかけ上約５となる。この結果は、ポリカルボン酸がEu(III)を取り囲む形で存在していることを示唆している。

支持電解質濃度を変えて水和数を測定したところ、濃度が高くなるにつれて水和数は減少する傾向がみとめられた。支持電解質中の陽イオンは配位子間の反発力を遮蔽するため、ポリカルボン酸はより屈曲した構造をとると考えられる。このため、高支持電解質濃度の溶液中ではより多くの水和水が排除されたとみられる。

４．まとめ

以上のように、レーザー誘起蛍光法からユウロピウム(III)－ポリカルボン酸錯体中のユウロピウム(III)

の水和数が推定され、錯体の安定度定数との関係も示唆される結果が得られた。実験条件を変えて水和数の測定を行うことにより、結合サイトでの配位状態と錯生成定数との関係が解明されて行くとみられる。アクチノイド(III)とフミン酸との錯生成においても同様の配位状態が想定される。

参考文献

1．高橋、薬袋、木村、目黒、富永、第３８回放射化学討論会講演予稿集、301(1994)
2．高橋、木村、加藤、薬袋、富永、日本分析化学会第43年会講演要旨集、114(1994)
3．Y. Takahashi, Y. Minai, T. Kimura, Y. Meguro, and T. Tominaga, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., in press
4．Y. Takahashi, Y. Minai, Y. Meguro, S. Toyoda, and T. Tominaga, J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett., 186, 129(1994)
5．高橋、薬袋、木村、目黒、富永、第37回放射化学討論会講演予稿集、294(1993)
6．T. Kimura, G. R. Choppin, J. Alloys and Compounds, in press

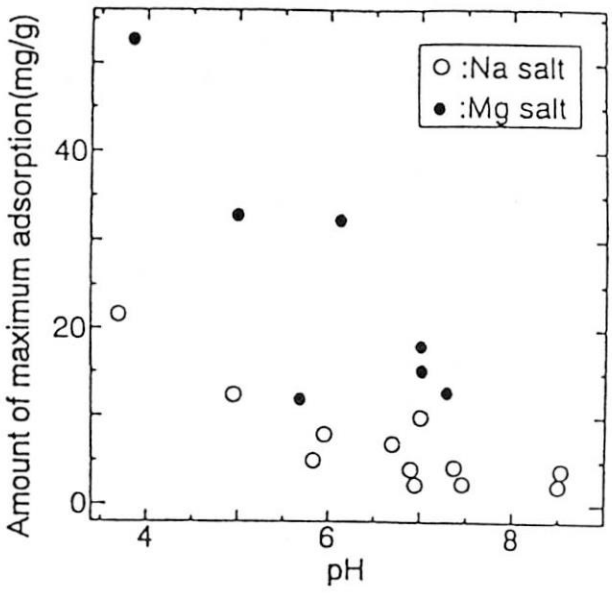


図２．カオリナイトへのフミン酸の飽和吸着量に対するマグネシウム添加の影響
([Mg^{2+} = 6.7 mM ; I=0.02)

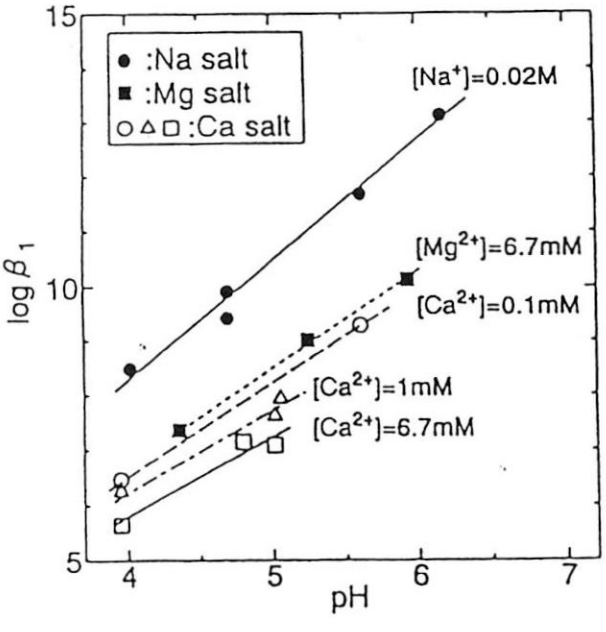


図１．カルシウムまたはマグネシウム共存下で測定されたユウロピウム(III)－フミン酸錯体の錯生成定数
（I = 0.02, 過塩素酸ナトリウム）

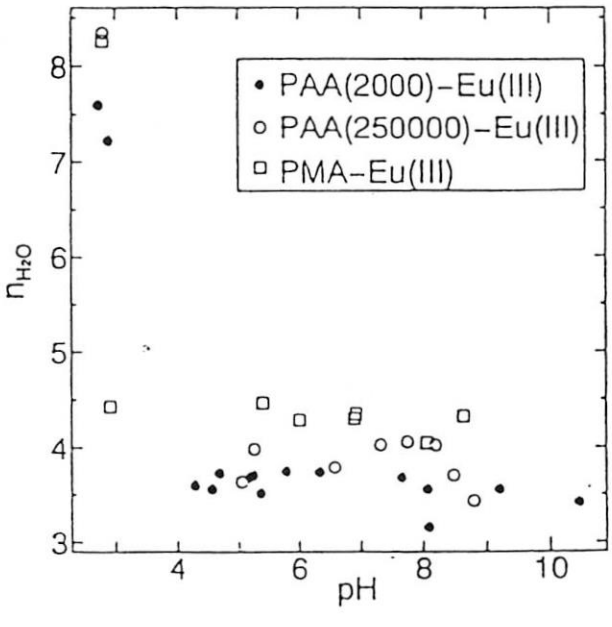


図３．ユウロピウム(III)-ポリカルボン酸錯体中のユウロピウム(III)の水和数

岩石等に対するアクチニド元素の収着に与えるフミン酸の影響

北大工学部　大橋誠和、佐藤正知、大橋弘士
原研環境安全研究部　坂本義昭、長尾誠也、大貫敏彦、妹尾宗明

1．はじめに

岩石や土壌への放射性核種の収着により核種移行速度が遅延される。地層処分の安全性評価上、収着過程の解明は重要な検討課題である。地下水のpHやEhおよび共存物質による核種の化学形の変化、鉱物表面の加水解離による表面電荷密度、鉱物の表面状態の変質や収着過程の競合により、収着挙動は大きな影響を受ける可能性がある。近年、これらの要因に加え地下水中の共存物質の一つとして腐植物質であるフミン酸、フルボ酸が注目されている。放射性核種はこれらの物質との錯形成により分配係数の低下を引き起こす可能性が指摘されている。しかし、その影響は十分に解明されてはいない。そこで、地層処分の安全性評価の一環として、腐植物質であるフミン酸によるNp(V)の岩石・土壌への収着に与える影響を検討するため、天然に広く存在する鉱物の一つである針鉄鉱（ goethite、α-FeOOH)に対する Np(V) の収着の pH 依存性およびフミン酸濃度依存性を検討した。また、針鉄鉱の表面特性に影響を与えるフミン酸の針鉄鉱に対する収着挙動についても検討した。

2．実験

2．1　鉱物試料と特性評価

鉱物試料として２種類の針鉄鉱を用いた。１つは合成針鉄鉱で、レアメタリック社から購入し、乳鉢を用いて粉砕し 100μm 以下としたものを用いた。他の１つは天然針鉄鉱で、日本地科学社から購入した中国産のもので、同じく 100μm 以下のものを用いた。鉱物粉末の特性を明らかにするため、BET 比表面積を測定した。

鉱物表面が水に接触すると加水解離し表面近傍に電気２重層が形成する。固相表面の電荷密度は、水素イオン、水酸化物イオンの表面濃度差で定義される。表面電荷密度 σ_s は pH に依存し、$\sigma_s=0$ を与える pH は零電荷点(point of zero charge,pzc)と呼ばれる[1]。

酸塩基滴定によって２つの鉱物試料の表面電荷特性のpH依存性を測定した。25℃ の 0.1M-$NaClO_4$ 溶液 50ml に鉱物試料 (0.1～0.2g) を懸濁させ空気中の二酸化炭素の影響を除くため、窒素ガスでバブリングし、0.1N－NaOH を 1.0ml 加えアルカリ性とした。この状態から 0.05M－HCl を用いて滴定曲線を得た。酸塩基平衡に達した状態で pH を測定するために、滴下後半日経過した時点で pH の測定を行った。また、鉱物試料を加えない溶液についてブランク実験を行った。

2．2　フミン酸と特性評価

Aldrich社から購入したフミン酸の Na塩 を精製し、試料として用いた。得られたフミン酸の水素イオン交換容量を酸塩基滴定法により調べた結果 5.1meq/g となり[2]、文献値[3]とも概ね一致した。また、同時に得られた pKa は 4.0 であった。腐植化度の指標となるE_4/E_6をUV－VIS－NIRスペクトロメータで測定した結果、7.8であった。

2．3　フミン酸、Np(V)の収着の時間依存性

容器にはパイレックスガラス製の遠心沈殿管を用いた。ガラス容器を使用前に３日間、1N－HNO_3溶液に浸し、更に蒸留水で繰り返し洗浄して乾燥させた。フミン酸の収着実験では 0.020g の合成針鉄鉱を秤量して遠心沈殿管に入れた後、pH6.9、フミン酸濃度 5.0ppm、$NaClO_4$溶液でイオン強度を 0.10M に調製した溶液 20mlを入れた。この試料を温度 30℃ の恒温槽中で振とうさせた。所定の時間 (0～8日間) が経過した後、遠心分離(3500rpm,10min)によって固液分離を行い、液相を2.0ml採取して測定用の試料とした。これを全有機体炭素計(Shimadzu TOC-500)を用いて液相中の有機炭素濃度を測定し、濃度変化から鉱物に対するフミン酸の収着率を決定した。Np(V)の収着実験では、ガラス容器に合成針鉄鉱0.10gを秤量して入れた後、pH8.8,イオン強度 0.1M、フミン酸濃度0および 5.0ppm、Np(V) 濃度 6.0×10^{-6}M に調製した溶液 100ml を入れ、温度30℃で振とうさせた。所定の時間が経過した後、溶液を懸濁した状態で採取し、0.45μm のフィルターを用いて固液分離を行った。^{237}Np の比放射能を液体シンチレーションカウンター(Aloka LSC-300)を用いて測定し、その濃度変化から Np(V) の収着率を決定した。本研究で用いた液体シンチレーションカウンターでは ^{237}Np のα崩壊と ^{234}Pa の β崩壊を別々に計数できるため特に ^{234}Pa の除去は行わなかった。

2．4　フミン酸の収着のpH依存性

実験は２．３に示したフミン酸の収着の時間依存性に関する実験と同様に行った。pH4～9、イオン強度0.1M、フミン酸濃度 5.0ppm に調整した溶液 20ml を遠心沈

殿管に入れ、温度30℃で３日間振とうさせた。振とう終了後、遠心沈殿管を恒温振とう機から取り出してpHを測定し、3500rpm で１０分間遠心分離することにより固液分離を行った。上澄み液中の有機炭素濃度を全有機炭素計を用いて測定し、その濃度変化からフミン酸の収着率を求めた。

２．５　Np(V)の収着のフミン酸濃度依存性とpH依存性

フミン酸の収着実験と同様に、遠心沈殿管に人工針鉄鉱又は天然針鉄鉱 0.020g を入れ、pH4～9、イオン強度0.10M、フミン酸濃度 0.5, 10, 50, 100, 200 ppm, Np(V)濃度 6.0×10^{-6}M に調製した溶液 20ml を入れた。試料を混合した遠心沈殿管は温度30℃に保持し３日間振とうさせた。撹拌後、0.45μmのフィルターを用いて固液分離を行い、液体シンチレーションカウンターを用いて ^{237}Np の比放射能を測定し、その濃度変化からNp(V)の収着率を決定した。

３．結果と考察

３．１　鉱物試料の零電荷点

合成針鉄鉱および天然針鉄鉱について、懸濁溶液とブランク溶液の滴定曲線を求めた。懸濁溶液の滴定曲線とブランク溶液の滴定曲線は交差し、零電荷点が得られた。交点より低いpH領域では、同一 pH において懸濁溶液に対する 0.05M-HCl の滴下量はブランク溶液のそれより多く、鉱物試料の表面の水酸基に滴下された水素イオンが収着し、鉱物試料表面が全体として正に帯電していることを示した。逆に交点より高いpH領域では表面から水素イオンが脱着するため鉱物試料表面は負に帯電していることが分かった。懸濁溶液の滴定曲線とブランク溶液の滴定曲線の交点では、正荷電サイトと負荷電サイトの数が等しくなっており、このときのpHは零電荷点を示す。本研究で用いた合成針鉄鉱試料の零電荷点は 6.2、また、天然針鉄鉱の零電荷点は6.4であった。これらの値は、文献値[4]に比べ、やや低い値であった。

３．２　フミン酸、Np(V)の収着の平衡到達時間

フミン酸の針鉄鉱への収着率の時間依存性の測定を行った結果、接触開始後１日経過すると収着平衡に達することが分かった。これは、Tipping 等の結果[5]とほぼ一致している。

フミン酸の合成針鉄鉱への収着の時間依存性の実験は、フミン酸を含む系と含まない系の双方について行った。フミン酸を含まない系については１日が経過した時点でほぼ平衡に達しており、フミン酸を含む系においてもほぼ同様の結果が得られた。従って、Np(V)溶液の接触時間を３日間とした。

３．３　フミン酸の収着のpH依存性

Fig.1に針鉄鉱に対するフミン酸の収着のpH依存性を示す。合成針鉄鉱では pH6 付近から収着率の減少が始まっているのに対し、天然の試料ではより低いpHから減少が見られる。pH の増加に伴なう著しい収着率の減少はTippingらによる結果[5]にも認められる。フミン酸が核種との錯形成や鉱物への収着をする場合、フミン酸のカルボキシル基(-COO-)が関与すると考えられるが、フミン酸の零電荷点の pH4.5[6] を越えると、フミン酸の表面は負電荷を持つ。針鉄鉱表面電荷はpH6を越えると負電荷が増加するので、pHが6を越えて増加するとフミン酸の収着サイトは減少し、収着率も減少すると考えられる。このように、フミン酸の針鉄鉱に対する収着挙動は、フミン酸と針鉄鉱の表面電荷特性と良く対応していることが分かる。BET 比表面積は、合成針鉄鉱で 15.5m^2/g、天然針鉄鉱で 26.7m^2/g であった。従って、天然の試料の方が収着率が低めである原因は表面積以外の表面特性に起因するものと考えられる。

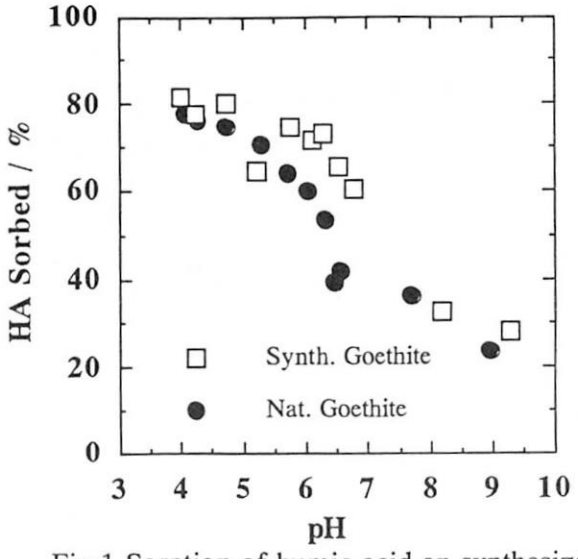


Fig.1 Sorption of humic acid on synthesized goethite and natural goethite as a function of pH.

３．４　Np(V)の収着のフミン酸濃度依存性とpH依存性

種々のpHにおける Np(V) の合成針鉄鉱に対する収着のフミン酸濃度依存性を Fig.2 に示す。0ppm より 5ppm、さらに 10ppm とフミン酸の濃度が増加するにつれて pH5～9 の中性領域で Np(V) の収着率の増加が認められる。さらに 50、100、200ppm とフミン酸濃度を増加させると、逆にアルカリ領域において、Np(V)の収着率の減少が認められる。Tipping[5] らは、針鉄鉱に対するフミン酸の収着の濃度依存性が Langmuir型で、低濃度側で急激にフミン酸が収着することを明らかにしている。従って、0 から 10ppm における収着率の増加は、針鉄鉱にフミン酸が収着し表面電荷が負の方向

へ移り、pH9 以下で安定な NpO_2^+ が収着しやすくなったためと考えられる。一方、50ppm 以上になると、フミン酸の針鉄鉱への収着はほぼ飽和するが、溶液中でフミン酸濃度が増加して、Np(V)－フミン酸錯体が安定になり Np(V) の収着率が減少したものと考えられる。フミン酸濃度が一定の場合、低pHでは Np(V) の収着率はほとんど 0% に近く、pHの増加に伴って増加する。特に合成針鉄鉱の零電荷点である pH6.2 を越えると、針鉄鉱表面が負に帯電し始め急激に NpO_2^+ の収着率が増加することが分かる。

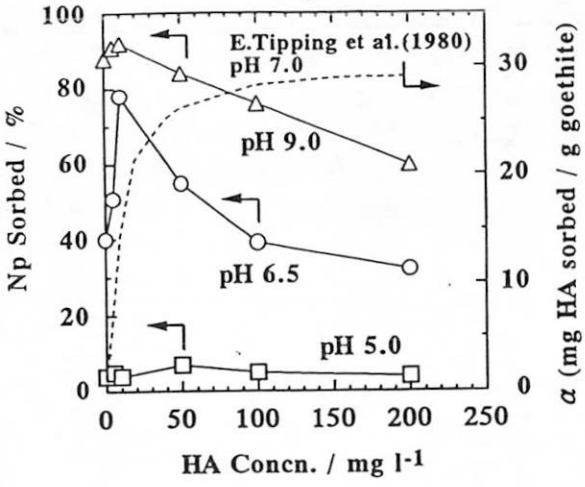


Fig.2 Sorption of Np(V) on synthesized gothite as a function of humic acid (HA) concentration at pH 5.0, 6.5 and 9.0

4．まとめ

フミン酸の針鉄鉱に対する収着挙動、およびNp(V)の針鉄鉱に対する収着挙動を検討した。針鉄鉱の表面電荷密度を測定し、合成針鉄鉱では零電荷点として6.2、天然針鉄鉱では 6.4 を得た。

針鉄鉱界面では、pH6 を越えると負電荷密度が増加するので、零電荷点がおおよそ 4.5 のフミン酸の収着サイトは減少し、収着率も減少すると考えられる。フミン酸の針鉄鉱に対する収着挙動は、フミン酸と針鉄鉱の表面電荷特性と良く対応していることが分かった。

針鉄鉱に対する Np(V) の収着に与えるフミン酸の効果として、0 から 10ppm の低濃度側では、収着率の増加は、針鉄鉱にフミン酸が収着し表面電荷が負の方向へ移り、pH9.5 以下で安定な NpO_2^+ が収着しやすくなったためと考えられる。一方、50ppm以上になると、フミン酸の針鉄鉱への収着はほぼ飽和するが、溶液中でフミン酸濃度が増加するため、Np(V)－フミン酸錯体が安定になり Np(V) の収着率が、減少したものと考えられる。

参考文献

(1)平井竹次、田里伊作雄、化学総説、No.7,p.111 (1975).

(2)Sakamoto,Y.,Nagao,S.et al., "Influence of Humic Acid on Sorption of Np(V) onto Soil", Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII,Material Research Society, R.C. Ewing et al.,eds.(in press).

(3)Kim,J.I.and Sekine,T., "Complexation of Neptunium(V) with Humic Acid", Radiochim.Acta,55,187(1991).

(4)Lumsdon,D.G. and Evans,L.J., "Surface Complexation Model Parameters for Goethite" J.Colloid Interf. Sci.,164,119(1994).

(5)Tipping,E. and Cook,D.,"The Adsorption of Aquatic Humic Substances by Iron Oxides", Geochim.Cosmochim.Acta,45,191(1981).

(6)Newcombe,G., "Activated Carbon and Soluble Humic Substances :Adsorption,Desorption and Surface Charge Effects", J. Colloid Interf.Sci.,164,452(1994).

環境同位体による深部地下水の流動特性に関する研究

筑波大学地球科学系　嶋田　純・宮岡　邦任
清水建設（株）　桜井　英行
原研天然バリア研究室　妹尾　宗明・熊田　政弘・向井雅之
原研分析センター　渡部　和男・大内　操

1．目的

本研究では、高レベル放射性廃棄物の地層処分における天然バリアーを撹乱する要因として重要な深部岩盤中の地下水の挙動を把握するための手法として、地下水に含まれる環境同位体を天然のトレーサーとして利用する方法を取り上げ、具体的な調査フィールドを設定してコンピュータによる2あるいは3次元の地下水流動解析による流動予測、採水計画の立案と実施、各種環境同位体の分析およびそれらの測定結果に基づく解釈、等を通じて用いられた調査手法の有効性の検証と研究対象地域における深部地下水の挙動の実態を解明する事を目的とする。

2．方法

起伏の大きな山地部から相対的に緩やかな傾斜の平野部に地形が展開される様な地形勾配の変換点においては、山地から流出する河川がその流動エネルギーを急激に失うためにそれまで輸送してきた物質を堆積するようになり、結果として扇状地と呼ばれる堆積地形が形成されるようになる。

このような扇状地部では、その基盤となっている岩盤部を流動する地下水においても勾配の変換点として位置づけられ、山地部において涵養された地下水が上昇して湧出する地下水流出域としての特徴を持つことが考えられる。本研究では、関東平野の北部に位置する栃木県の今市扇状地（大谷川流域）をその対象（図1）として、岩盤内の地下水流動の実体の解明と前述した環境同位体を主体とする調査手法の有効性の検証を試みる。

本年度は、これまで調査地域で取得された浅層地下水・地表水系関連のデータを基に3次元の定常地下水流動シミュレーションを実施し、その結果を基に扇状地内で活発な地下水流動（主として顕著な上昇流の存在）が予想される地点を抽出した。本年度下期に、これらの地点（原則として公共用地を借用）に200m程度の岩盤ボーリングを掘削し、このボーリング孔を利用して環境同位体分析用の地下水の採取等を次年度以降に計画している。

3．解析モデルと解析領域

地下水の流動方程式（定常状態）は、岩盤を含む地下水流助域を多孔体とみなし連続の式とダルシー則を三次元的に展開した以下の式で表す。

$$K_x \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + K_y \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + K_z \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} = 0$$

境界条件としては、モデルの下流域扇状地側の側方境界（図3参照）を静水圧境界に、その他の側方境界及びモデルの下部境界は不透水境界とした。また、モデルの上部境界は扇状地部に於いては地下水面をまた扇状地以外の部分については地形面（中善寺湖については湖面）を地下水面とみなした大気圧境界（位置水頭ポテンシャル）とした。このような境界条件下で上式に対してガラーキン法により定式化を行ない有限要素法による解析を実施した。

解析領域は、図1に示す東西約50km、南北約30kmの今市扇状地を含む大谷川流域1500km^{2}で、不透水境界の影響を考慮してモデルの下部境界はEL-5000mとした。要素は、図2に示すように地形の起伏形状の再現性と層状の分割パターンを考慮して6節点の三角柱要素を用いた。また、モデル内の透水係数は、扇状地内の礫層が1×10^{-2}(cm/sec)、ローム膚は1×10^{-6}(cm/sec)、基盤の岩盤部は一律1×10^{-6} (cm/sec)と仮定した。解析モデルの大きさは、節点数約51000、要素数約90000である。

4．解析結果

図3は解析の上部境界として与えた地形面及び地下水面（扇状地部）である。図4は基盤（扇状地部では、扇状地礫層の下部に相当（図8）その他の地域では地形面に一致）上面での流向分布（矢印の小さいものは対象面に沿わない流れ、すなはち上昇流あるいは下降流を示す）を示したものである。図3のポテンシャル線（地下水面形状）に応じた流れが示されており、特に扇状地での水平流および扇頂、扇端部での上昇流の存在が注目される。図5は標高0mの水平面上の流向分布を示したものである。図6のポテンシャル分布と対応すると良く解るが、上流域にみられた地形面（地下水面）の起伏に応した局所的な流動はかなりほとんど見られず、上流域から下流域に向かう地域的な流動が卓越して

くることが解る。図4に見られた扇頂付近の上昇流は見られなくなり、扇端部のみとなる。このことから、扇頂部の上昇流は、傾斜の変換にともなう局地的なものであるが、扇端部のそれは地域的な流動に伴うものであることが推察できる。

図7は扇状地の礫層内の流向分布を示したものである。基盤部とは異なり、顕著な上昇流は見られず、礫層に沿う水平流が卓越していることが解る。扇端部に於いては、この礫層内を流下してくる流れと基盤岩中を上昇してくる流れが混合していることが推察される。図8は扇状地部の基盤岩の上面の標高を示す。基盤の谷に沿うAC断面沿いのポテンシャル分布を図9に示した。扇端部のc～dにかけて基盤岩中に顕著な上昇流が存在していることが良く示されている。この解析結果を基に、顕著な岩盤内地下水流動が想定される場所にボーリングを掘削し、ポテンシャル、地下水温、水質、環境同位体の測定・分析を行うことにより、流動の実態を把握するFlow system studyへと展開をする予定である。

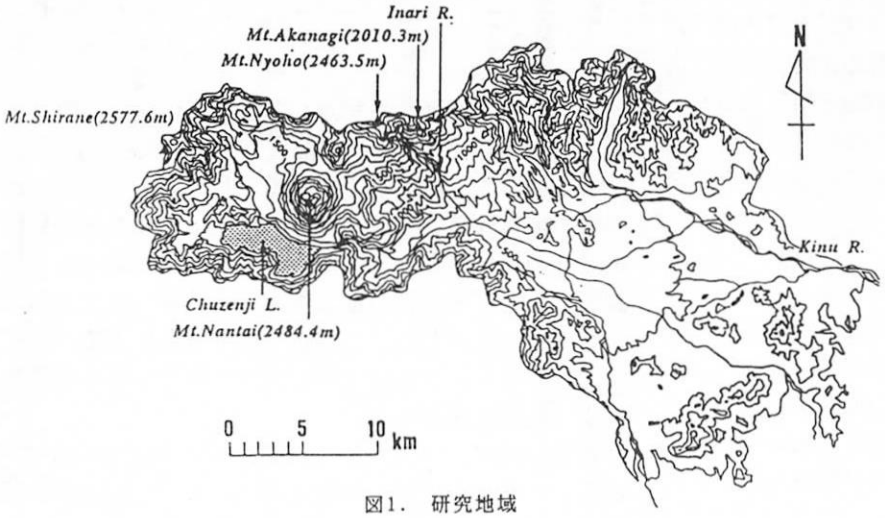


図1. 研究地域

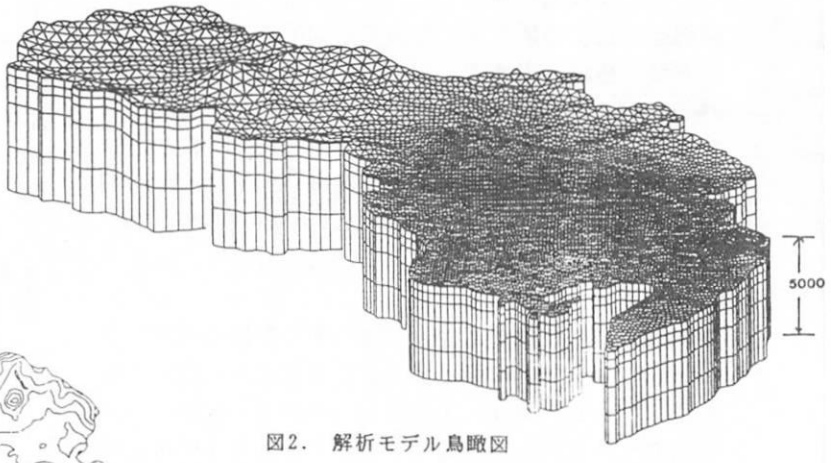


図2. 解析モデル鳥瞰図



図3. 上部境界としての地下水面



図5. 標高０m面における流向分布

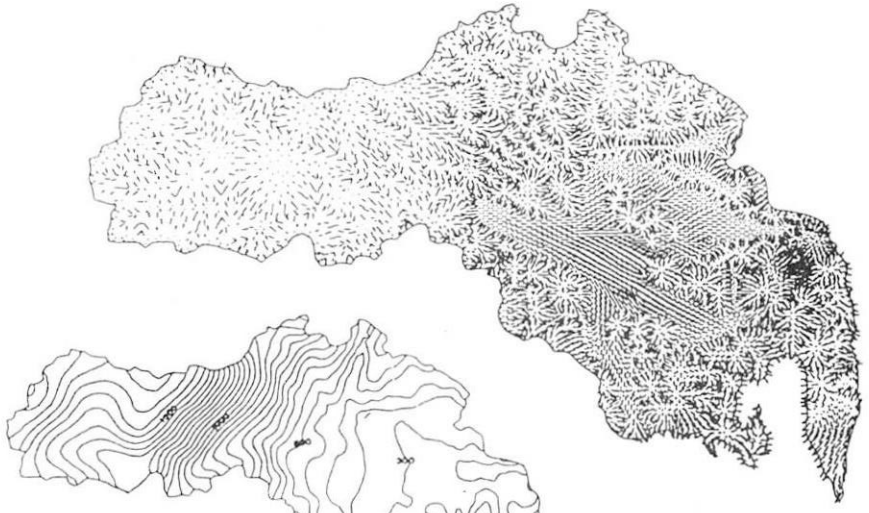


図4. 基盤上面における流向分布



図6. 標高０m面におけるポテンシャル分布

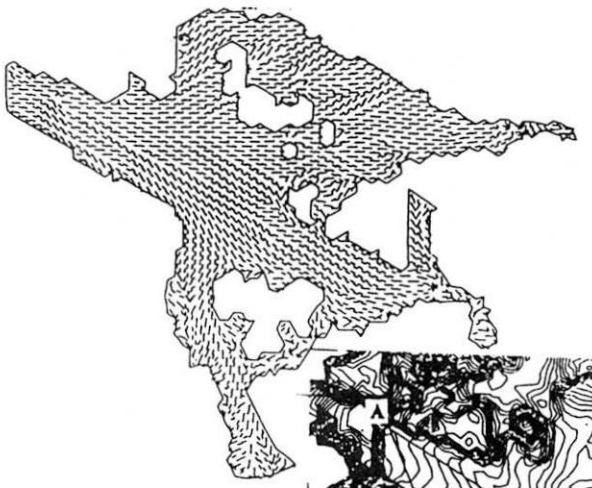


図7. 扇状地堆層内の流向分布

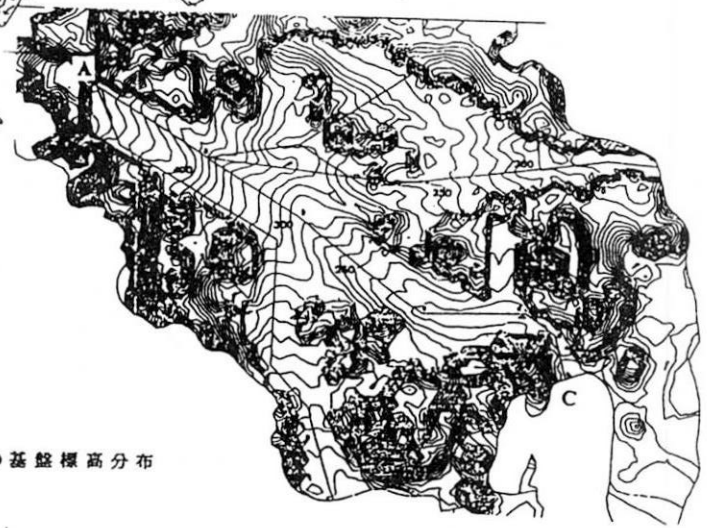


図8. 扇状地内の基盤標高分布

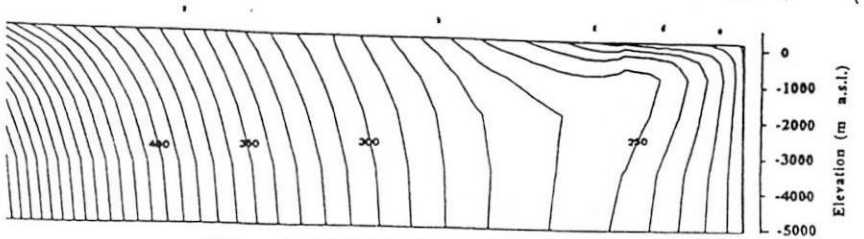


図9. ＡＣ断面におけるポテンシャル分布

Surface Reactions of Minerals
鉱物の表面反応に関する基礎研究

愛媛大学理学部　村上隆、皆川鉄雄、門原博幸、都築克征、岩本晃
原研環境安全研究部　関根敬一、馬場恒孝、大貫敏彦、磯部博志、佐藤努

1. はじめに

鉱物は溶液（地下水、熱水）と反応し、その表面に酸化物、水酸化物、ケイ酸塩鉱物等を形成し、表面が活性化することにより、溶液中の元素（又は核種）との反応性が高くなる。鉱物表面変化のキャラクタリゼーションを行い、反応性を定量的に評価し、核種の移行・固定化機構の基礎データとする。我々は地球表層の代表的鉱物である長石の溶解について、特に長石表面の変化に注目し、実験と野外観察により風化過程における主要元素の再分配をモデル化する研究を行っている。

室内実験では系の単純化をはかるため、長石の3つの端成分であるOrthoclase（$KAlSi_3O_8$）、Anorthite（$CaAl_2Si_2O_8$）、Albite（$NaAlSi_3O_8$）を用い、それぞれ別個に、閉じた系での熱水実験及び反応後の表面と溶液の分析を行い、長石ー水反応の初期過程について検討を行った。天然の長石をサンプリングし、天然での長石の溶解過程と表面構造の物理的化学的変化について調べた。これらにより、長石ー水反応による表面特性の変化のみならず、室内実験の天然への適用とその限界、問題点を検討する。

2. 実験、分析、計算

2-1 反応実験

出発物質は天然のOrthoclase、Anorthite、Albiteの単結晶を使用した。反応液として脱イオン水を用いたが、緩衝剤によりpH＝4.56に調整したものを使用した。反応は、210℃、150℃、90℃でそれぞれ3日、10日、30日、90日、180日、360日とし、テフロン容器内で実施した。ただし、反応実験は長期間のものについては現在実験継続中であり、分析結果は出てない。

2-2. 天然長石のサンプリング

愛媛県松山市、愛媛県北条市、香川県小豆島より、風化度の異なる花崗岩を採取した。愛媛県松山市、香川県小豆島では風化度の点で連続試料が採取できたが、愛媛県北条市では連続試料が採取できなかった。

2-3. 分析方法

反応実験での試料の表面状態及び二次鉱物の観察を走査電子顕微鏡で、二次鉱物の定性分析をEPMA法で、試料表面の微細構造を透過電子顕微鏡で、反応液中の陽イオン濃度分析をICP、原子吸光法により行った。

サンプリングした長石の風化度の目安としてアルキメデス法により、岩石の密度を測定した。また、蛍光X線分析法により全岩の化学分析を行い、バルクでの元素の量的変化を調べた。各岩石に関し、薄片を作成し、長石の鉱物学的変化を光学顕微鏡、EPMA法で調べた後、透過電子顕微鏡で微細構造の変化を観察した。

2-4. 計算

反応実験では、共存する鉱物、溶液の分析より反応経路を調べるため、また天然では共存する鉱物より反応経路を予測するため、

研究施設と装置名　超高圧電顕建屋、電子顕微鏡；分野　地球化学、鉱物学

EQ3/6NRを使用し、熱力学的計算を行った。

3. 結果及び考察

反応後のpHは4.50～4.65と、反応前とほとんど変化しなかった。Orthoclase、Albiteの実験において、試料表面の形態観察では、溶解とともにetch pitsが深くなっていくことが観察された。また試料表面上の二次鉱物として、Boehmite (AlO(OH))の自形結晶が晶出しているのが観察された。Albiteでの150℃、90日の実験において、積層が乱れたKaolinが透過電子顕微鏡で観察された。Anorthiteの実験においてはetch pitsは観察されず、また結晶質状物質と非晶質状物質が3層の表面変質相を形成してるのが観察された。

Orthoclaseの実験で、150℃の反応溶液の分析結果、KやSiは液中での濃度が増加する傾向をもつが、Alは30日まで増加し、その後減少することがわかった。Albiteの実験でもNa, Siに関しては類似の傾向であったが、Alは増減が少ないことがわかった（図1）。これらのAlの溶液中の濃度変化は二次鉱物のBoehmiteの形成、溶解と調和的である。溶液中のKまたはNa、Si、Alイオンの活動度をActivity-activity diagram上にプロットすると90日で、OrthoclaseはBoehmiteの安定領域中にあるものの、AlbiteはKaoliniteの安定領域にまで反応が進んでいる（図2）。これはOrthoclaseとAlbiteの風化速度の差異を表している。AlbiteのSi溶出速度はOrthoclaseのそれより速く、AlbiteがOrthoclaseより風化し易い傾向を示している。また、透過電子顕微鏡でKaolinが観察されたことと調和的である。Albite、Orthoclaseではetch pitsの形成による全溶解が溶解機構として考えられる。

AlbiteのSiの溶解速度より、溶解の活性化エネルギーと常温（25℃）での風化速度を求めた。活性化エネルギーは18.8 kcal/molでSi-Oの結合エネルギー18 kcal/molとほぼ一致し、溶解が調和溶解であることを示していた。常温の風化速度は1.15 x 10(-12) mol/m2.sであった。

Anorthiteはその表面生成物の差よりOrthoclaseやAlbiteとは異なる溶解過程をもつものと推定される。

4. 成果の発表

1）Sato et al., 1994年Symposium on Scientific Basis for Nulear WasteManagement
2）門原他、1995年日本鉱物学会

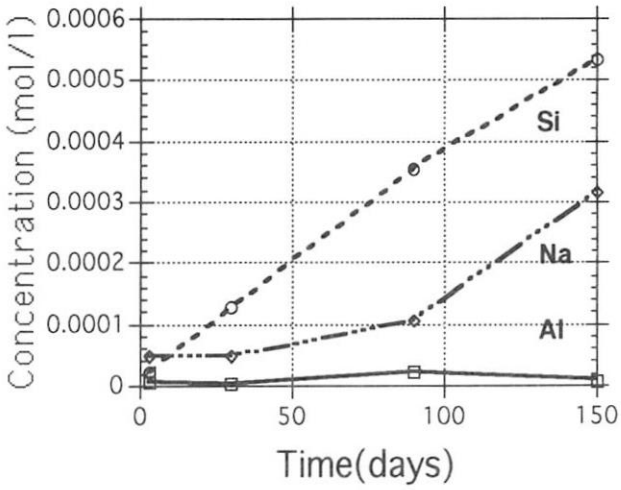


図1. Albiteの150℃でのイオン濃度変化

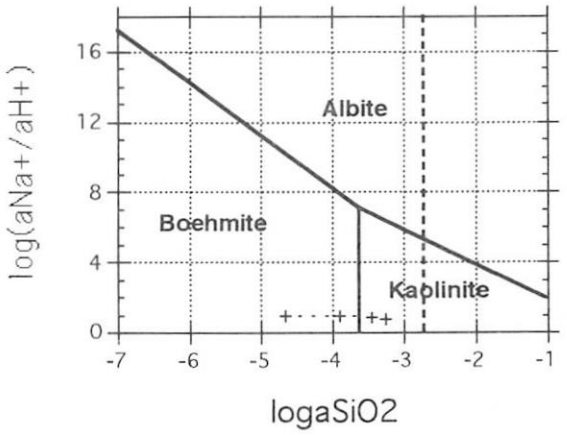


図2. Albiteの150℃でのイオンの活動度と析出鉱物の関係

アクチニド元素含有ガラス固化体の浸出メカニズムに関する研究
Study on Corrosion Mechanism of Waste Glass Containing Actinoids

研究代表者　古屋廣高（九州大学工学部）
馬場恒孝（日本原子力研究所環境安全研究部）
研究協力者　稲垣八穂広、緒方昭雅（九州大学工学部）
前田敏克（日本原子力研究所環境安全研究部）

1．はじめに

放射性廃棄物ガラス固化体の浸出挙動については、これまでに世界各国で多くの研究が行われているが、その長期浸出挙動を充分に予測評価するには至っていない。ガラス固化体の長期浸出挙動を予測評価するためには、(1)浸出反応の物理化学的メカニズム、(2)実際の処分環境下（酸化還元雰囲気、共存物質の影響等）での浸出挙動、等をより詳細に解明する必要がある。我々は地層処分環境下でのガラス固化体の長期浸出挙動を評価することを目的とし、これまでにアクチニド元素を含有したガラス固化体を含むいくつかの模擬ガラス固化体を用いて研究を行ってきた。平成6年度は、処分環境の中でも、特に酸化還元雰囲気がガラス固化体の浸出に及ぼす影響（深地下環境は大気中とは異なり還元環境となる）を明かにすることを目的とし、還元雰囲気を維持する実験装置の作製および還元雰囲気での模擬ガラス固化体の浸出試験を行った。その結果を基に、処分環境下での浸出挙動の物理化学的メカニズム及び長期浸出挙動について検討した。

2．実験方法

粒径75～150μmの粉末状のホウケイ酸模擬ガラス固化体R7T7（アクチニド元素を含まない非放射性）を用いて、酸化還元それぞれの雰囲気において脱イオン水中での静的浸出試験を行った。浸出温度は90℃、浸出期間は最大100日、ガラス表面積と脱イオン水の体積比（S/V）は1200 m^{-1}であった。酸化雰囲気での浸出試験は大気中で行った。一方、還元雰囲気での浸出試験はN2+5% H2 ガスで置換したグローブボックス内で行った。

浸出試験終了後、浸出液のpHおよびEh（酸化還元電位）を測定し、その後、浸出液中の元素濃度をICP-MSを用いて測定し、各元素の浸出量を求めた。

3．結果および考察

酸化、還元各雰囲気における浸出液のpH、Ehを浸出時間の関数として図1に示す。また、酸化、還元各雰囲気における各元素の規格化浸出量（NLi）を図2、3に示す。得られた結果をまとめると次のようになる。

1)本浸出試験によって、酸化還元の各雰囲気を十分保持できる。
2)B、NaおよびCaについては、還元雰囲気における浸出量は酸化雰囲気の場合よりもわずかに小さくなる。
3)Al、Feについては、還元雰囲気における浸出量は酸化雰囲気の場合よりも大きくなる。
4)ガラスの主要構成元素であるSiの浸出量は酸化還元雰囲気に大きな影響を受けない。

次に、これらの浸出試験結果を、浸出モデル（拡散を考慮した溶解／析出モデル：Diffusion-combined model）を用いて解析し、その浸出メカニズムについて検討した。Diffusion-combined modelを用いて計算した酸化、還元各雰囲気における各元素の規格化浸出量を図2、3に実線で示す。また、計算から予想される各元素の溶解析出反応を表1に示す。これらの結果より、Ca、Al、Feといった溶解度の低い元素については、その溶解析出反応が酸化還元雰囲気によって変化し、その浸出挙動も変化すると考えられる。Feについては、酸化還元雰囲気の違いによってイオン価が変化し（$Fe^{3+} \Leftrightarrow Fe^{2+}$）、溶解析出反応が変化することで浸出挙動も変化する。Caについては、還元雰囲気では炭酸（CO_2）が存在しないために、その溶解析出反応が変化し、浸出挙動も変化する。また、Alについては、イオン価の変化およびCO_2の有無に直接的な影響は受けないが、Alの溶解析出反応に関係する他の元素（Ca）の濃度が変化することで浸出挙動が変化するものと考えられる。

4．まとめおよび今後の計画

本研究では、ガラス固化体の浸出挙動に及ぼす酸化還元雰囲気の影響を検討し、いくつかの元素については、その浸出挙動が酸化還元雰囲気に大きな影

研究施設と装置名：人工バリア研究室　　研究分野：放射性廃棄物処理処分

響を受けることがわかった。今後は、地層処分の安全評価上、特に重要と考えられるアクチニド元素の浸出挙動を評価する必要がある。アクチニド元素の浸出挙動は、特に酸化還元雰囲気に大きな影響を受けるものと予想される。また、酸化還元雰囲気の影響に加えて、オーバーパック、緩衝材等の共存物質の影響を評価することも重要になると考えられる。

表.1 各雰囲気で予想される溶解析出反応

酸化雰囲気

$Fe(OH)_3 + 3H^+ \Leftrightarrow Fe^{3+} + 3H_2O$

$Nd(OH)_3 + 3H^+ \Leftrightarrow Nd^{3+} + 3H_2O$

$CaAl_2Si_4O_{12}4H_2O(Laumonite) + 8H^+ \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 4H_4SiO_4$

$CaCO_3(Calcite) \Leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$

$SiO_2(Cristobalite) + 2H_2O \Leftrightarrow H_4SiO_4$

還元雰囲気

$Fe(OH)_2 + 2H^+ \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2H_2O$

$Nd(OH)_3 + 3H^+ \Leftrightarrow Nd^{3+} + 3H_2O$

$CaAl_2Si_4O_{12}4H_2O(Laumonite) + 8H^+ \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 4H_4SiO_4$

$SiO_2(Cristobalite) + 2H_2O \Leftrightarrow H_4SiO_4$

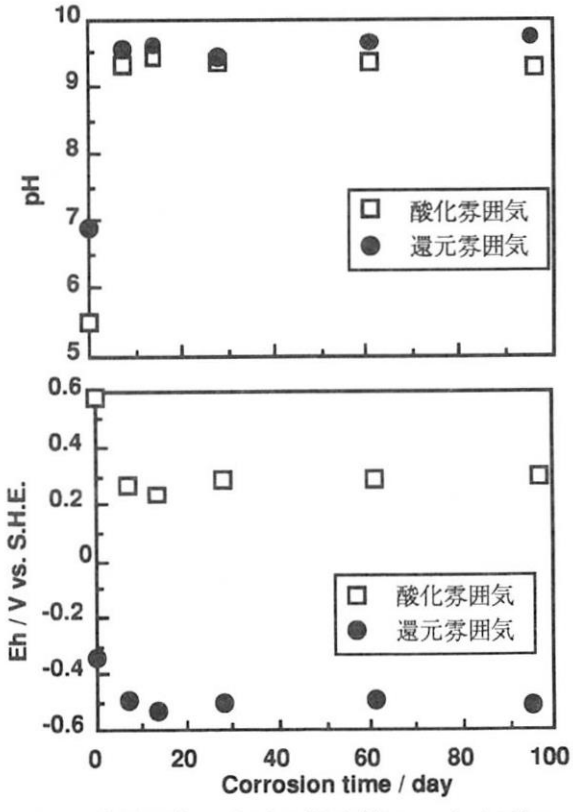


図1. 各雰囲気における浸出液のpHおよびEh

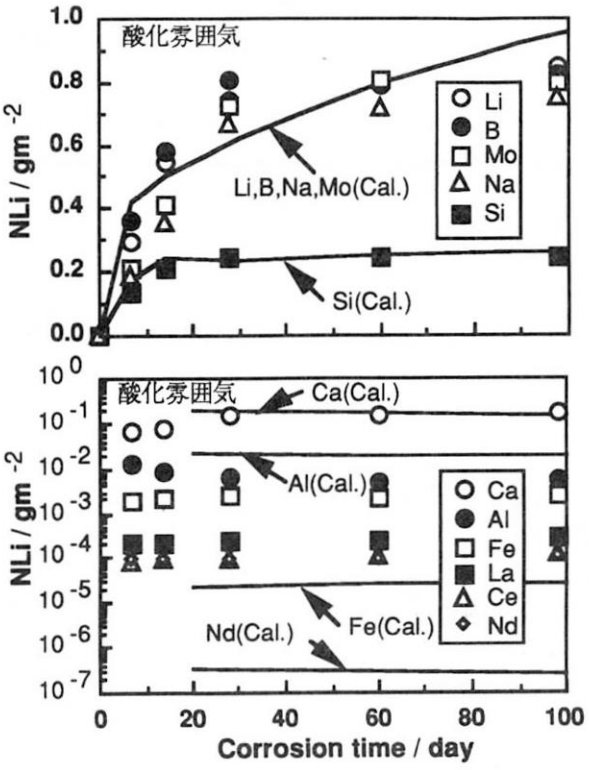


図2. 酸化雰囲気における各元素の規格化浸出量

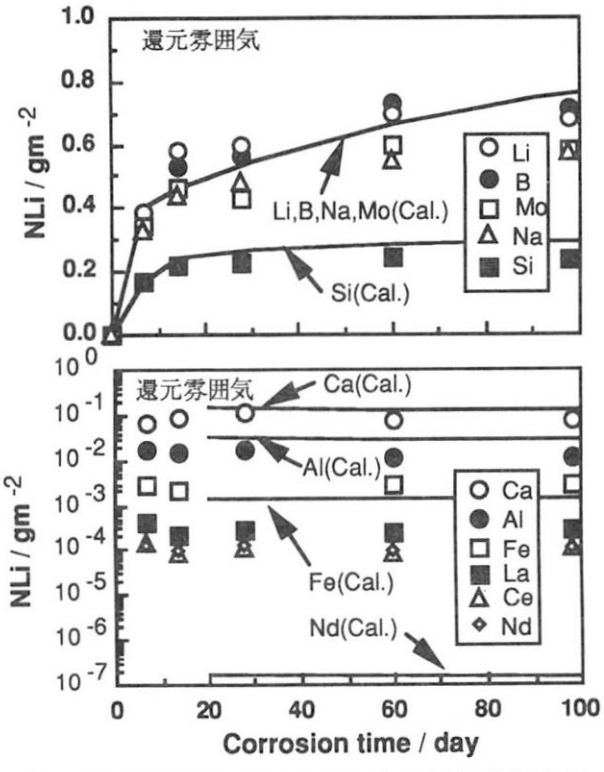


図3. 還元雰囲気における各元素の規格化浸出量

5．成果の公表

学会発表

1) 稲垣、他、"ガラス固化体の浸出挙動に及ぼす酸化還元雰囲気の影響"、1994年日本原子力学会秋の大会

Natural Analogue Study of the Oklo Uranium Ore Deposit
オクロにおけるナチュラルアナログ研究

日高　洋[1]，中原弘道[1]，海老原　充[1]
関根敬一[2]，大貫敏彦[2]，柳瀬信之[2]，磯部博志[2]，佐藤　努[2]

[1]東京都立大学　理学部化学科
[2]日本原子力研究所東海研究所　環境安全研究部

1. 研究目的と意義

放射性廃棄物の地層処分の安全性を評価するうえでナチュラルアナログ研究の果たす役割は大きい。本研究では，地層中での放射性核種，特に長寿命の放射性核種の長期的な地球化学的挙動をモニタリングするために天然原子炉として知られているガボン共和国オクロのウラン鉱床(以下，オクロ鉱床)試料の核分裂生成物およびウラン系列核種の存在度や鉱物組成と核分裂生成物の分布との関連性をミクロからマクロの領域にわたって定量的に評価し，放射性核種の地層内での移行機構を明らかにすることを目的としている。

2. 研究方法

本研究においてはオクロ鉱床の原子炉ゾーンの一つから採取された一連の試料群を用いて，試料中の希土類元素をはじめRb, Sr, Zr, Ru, Pd, Te, Baなどの核分裂生成収率の高いと考えられる元素に注目し，それらの元素の安定同位体比測定を行った。岩石試料を酸分解後，溶液とした。この試料溶液から一部を分取し，イオン交換法を主として用いることで目的元素のみを分離精製し，同位体比測定用試料として調製した。同位体比測定においては熱イオン化質量分析計(TIMS)や誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)を用いた全岩試料分析と二次イオン質量分析計(SIMS)を用いたin-situ表面分析との組み合わせにより試料中のμmからm領域における幅広いレンジにわたる核種挙動をとらえることができた。なお，SIMS分析はフランス原子力庁P. Holliger博士によるものである。

3. 研究結果

オクロ鉱床の原子炉ゾーン内の主な核分裂生成核種はその地球化学的挙動から以下の4つにグルーピングすることができる。i)希土類元素，ii)Ru, Pdらの白金族元素，iii)Rb, Sr, Cs, Baらのアルカリ金属およびアルカリ土類元素，iv)Kr, Xeの希ガス元素。このうち，本研究では上記iv)を除くi)～iii)の元素群の挙動を明らかにすることができた。以下その詳細について触れたい。

i)希土類元素は一般にはウランマトリックス中に均一に分布しており散逸しにくい元素と思われがちであるが，実際は原子炉ゾーンが置かれてきた環境の酸化状態を反映した挙動を示すことがわかった。長期間にわたって表面に露出していた原子炉ゾーンにおいてはウラニナイトの二次変質とともに特にLa, Ce, Nd等の軽希土類元素が10～20%にわたって系外へ流出していたことが認められた。一方，表面から離れた部分に位置した原子炉ゾーンにおいては希土類元素はほとんど完全にウラニナイト内に保持されていた。さらに，試料中に存在するカルシウム燐酸塩鉱物(アパタイト)を鉱物分離して同位体分析した結果，かなりの核分裂起源の軽希土類元素の濃集が認められた。

ii)白金族元素はウラニナイト中ではimmobileな(動きにくい)元素であり，一般にはウラニナイトの変質によらず保持の程度は良い。微視的に観察するとRu, PdはPbSなどとともに10～100μm径の金属塊を形成することがわかった。さらにRu同位体比からはTcの挙動を推測することができた。核分裂起源^{99}Ruはそのフィッションチェーンの中に長半減期放射性核種^{99}Tc(半減期2.1x10^{5}年)を含むため安定核種^{99}Ruに壊変するまでの間にTcとしての挙動をとる。ICP-MSによる試料全岩分析とSIMSによる局所分析との組み合わせからウラニナイトマトリックスおよびその中に含まれる無数の金属小塊との間に見られるRu同位体比の違いを比較すると，金属塊中に^{99}Ruが1.5～2倍程度より多く存在することから，

地質環境研究室内施設　　地球化学試料の調整

Tc-Ru間での化学分別が起き，より選択的にTcが金属塊に濃集されたと考えられる。
iii)アルカリ金属，アルカリ土類元素は水に対する溶解度や融点・沸点などの物理化学的性質からも予想されるように，他の元素と比べて容易に原子炉系外に移動しやすく，さらには系外からの汚染の混入をも大きく受けやすいため，核分裂生成核種の挙動が把握しにくい元素群である。しかし，本研究で用いた試料は周囲環境からの汚染混入を受けにくい部分から採取されたことも幸いし，核分裂起源のRb, Sr, Baを検出することができた。その大部分は原子炉内部よりも母岩との境界部に存在しており，原子炉内での熱拡散等の影響を受け，境界層に移動し散逸していったものと考えられる。さらに核分裂起源Baのうち，^{135}Ba, ^{137}Baはそれぞれ^{135}Cs(半減期2.3x10^{6} 年), ^{137}Cs(30年)といった長寿命放射性核種を経験するため，Ba同位体比からは核分裂起源Csの情報を得ることができる。Ba同位体比から得られた核分裂起源^{135}Ba, ^{137}Baの原子炉内での保持の度合はその半減期の違いによらずほぼ同じ値を示すことから，原子炉内でのBa-Cs間の化学分別の大部分は極めて早い時期に短時間で起こったことが予想される。

4. 成果の公表

1) H. Hidaka, T. Sugiyama, M. Ebihara, and P. Holliger, "Isotopic evidence for the retention of ^{90}Sr inferred from excess ^{90}Zr in the Oklo natural fission reactors: Implication for geochemical behaviour of fissiogenic Rb, Sr, Cs and Ba", Earth and Planetary Science Letters, Vol. 122, 173-182 (1994),
2) H. Hidaka, K. Takahashi, and P. Holliger, "Migration of fission products into micro-minerals of the Oklo natural reactors", Radiochimica Acta, Vol. 66-67, 463-468 (1994),
3) H. Hidaka, "Recent studies and perspectives on the Oklo uranium ore as a natural analogue", Geochemistry (in Japanese), Vol. 28, 143-154 (1994).

天然環境中におけるアクチノイド移行に及ぼす有機化合物の影響

近畿大学理工学部　平木敬三　中口　譲　鈴木康弘
原研天然バリア研究室　妹尾宗明　長尾誠也　坂本義昭

1．目的

放射性廃棄物の地層処分における安全評価を行うためには、地層中の放射性核種の移行挙動を解明する必要がある。これまで土壌及び海底堆積物中にはＴＲＵ核種、ウラン、銅等の元素と高い錯形成能を有する腐植物質などの有機化合物が存在し、これら化合物が地層中の放射性核種の移行に重要な役割を果たす可能性が示唆されている。一方、フミン酸を含め、天然水中に存在する有機化合物の中には、蛍光を発する物質が種々存在し、これら物質は海水[1、2]、地下水中にも多く存在しており、これら発蛍光物質の分布挙動を知ることは、地層中の放射性核種の移行過程解明の一助となることが予想される。しかし、現在までのところ地層中の腐植物質を含む有機化合物と放射性核種との相互作用については解明されていない。そこで本研究においては地下水・河川水中の有機化合物の分子種を同定する手段として発蛍光性物質に着目し、その分光学的特性を含む分析化学的検討、天然における存在および放射性核種、微量金属との相互作用を解明するとともに、有機化合物が放射性核種の地層移行に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

2．実験方法

市販のフミン酸（和光純薬工業製）の分光学的特性日立F－3010蛍光光度計により励起・蛍光波長を短波長側から高波長側にかけ変化させ測定した。

天然水中からの溶存有機物（腐植物質、発蛍光性物質）の濃縮法の検討

アンバーライトＸＡＤ樹脂、活性炭カラム、Sep-PakC18カートリッジ等を用いた濃縮法の検討を行った。

天然水中のフミン酸及び発蛍光性物質の定量および微量金属元素との相互作用検討確立した濃縮法により濃縮した後、励起－蛍光スペクトルを測定した。人為的汚染の進んだ河川水（大阪府大和川を採取し、金属イオンを添加し発蛍光性物質の分光学的特性の変化を調査した。

3．実験結果

3・1　フミン物質の分光化学的特性

和光純薬およびAldrich製フミン酸を定法により精製した後、20ppm溶液として調製した後、励起蛍光スペクトルを測定した。結果をFig.1に示したが、470nmで励起した際、蛍光波長530nmで最大蛍光強度を示すスペクトルが得られた。次にこのフミン酸に対するpHの影響を調査した。すなわち塩酸および水酸化ナトリウムを用いて溶液のpHを３から１２まで変化させ、相対蛍光強度を測定した。その結果pHを１０に調製した場合の蛍光強度が最も高い値を示した。このpHにおいて保存期間の影響を調査した。その結果pHおよび蛍光強度ともに１４日間の保存期間内では変化しないことかわかった。

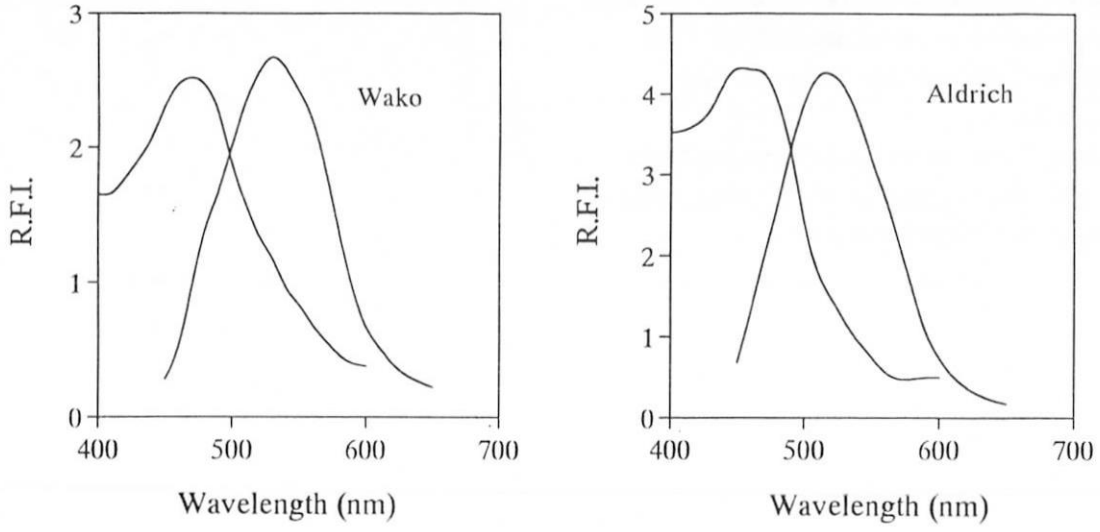


Fig.1 Excitation and Emission spectra of Humic acid (Humic acid = 20ppm, pH 8)

３・２ アンバーライトＸＡＤ樹脂およびSep-Pakカートリッジによるフミン酸の濃縮法の検討

アンバーライトＸＡＤ樹脂は有機物の濃縮に用いられるが、まずこの樹脂を定法により洗浄を行い、Milli-Q SP TOC Reagent water systemにより精製した蒸留水によりコンディショニングを行い、20ppmに調製したフミン酸溶液３種（和光純薬、Aldrich製、黒ボク土）を流し回収率の検討を行った。結果をTable1に示したが、和光およびAldrichのフミン酸については80～85％の回収率が得られたものの、黒ボク土中のフミン酸につては54％と低く、天然のフミン酸の濃縮に用いる場合は詳細に条件検討を行う必要がある。一方、Aldrich製フミン酸を用いてSep-PakC18カートリッジによる濃縮法を検討した結果、その回収率は100％であった。

３・３ 活性炭及びSep-Pakカートリッジによる天然水中の発蛍光性物質の濃縮

天然水中の発蛍光物質などの有機物を濃縮する方法として活性炭及びSep-PakC18カートリッジによる濃縮法の検討を行うことにした。まず活性炭カラムの場合試料水のpHは調製する必要がないものの、吸着させる際の流量は遅くする必要があり、濃縮に長時間を要する。一方、Sep-PakC18カラムは事前に試料のpHを調整する必要かあるものの、操作が簡単で、濃縮に要する時間が短いという長所がある。そこで天然水試料として大阪湾海水を用いて、２種の濃縮操作を比較することとした。まずSep-PakC18に通ずる試料はpHを２に調製し、活性炭に通ずる試料はそのままの状態でそれぞれ1000mlづつカラムに流し濃縮した後、エタノール10 0mlを加え溶離した。結果をFig.2に示したが、同様に濃縮操作をおこなったにもかかわらず、活性炭よりもSep-PakC18の方が、効率的な濃縮かおこなわれており、Sep-PakC18が天然水中の発蛍光性物質の濃縮に効果的であることがわかった。

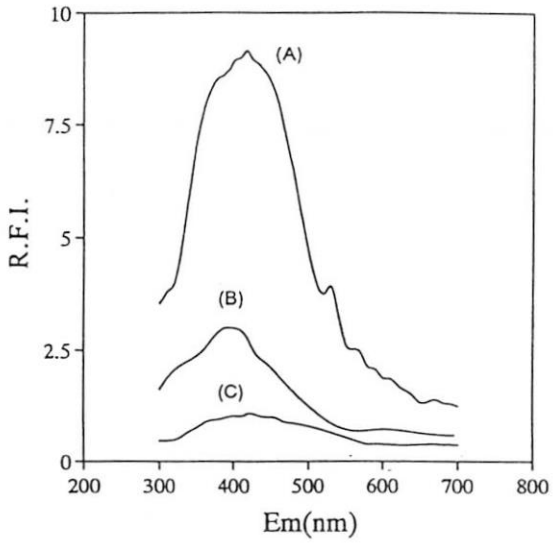


Fig.2 Comparison of two concentration method for relative fluorescence intensity of fluorescence subsutances in Osaka Bay (Ex:244).

(A):Sep-Pak concentration

(B):Active carbon concentration

(C): Before concentration

３・４ 河川水中の発蛍光性物質と金属との相互作用

比較的汚染の進んだ河川中の発蛍光性物質と金属イオンの影響を調査した。まず大和川河川水中の発蛍光性物質の励起蛍光スペクトルを測定した結果、234nmで励起した際、352nmで最大蛍光強度を示した。次にこの溶液に対し金属イオンとしてCuおよびFeを添加した。結果をFig.3に示したが、CuおよびFeは添加量が増大するにつれて蛍光強度は減少した。この結果は、天然水中の発蛍光性物質が添加したこれら金属イオンと何らかの錯形成をおこない、固相を形成したかまたはその構造が変化したためと考えられる。

４．文献

K. Mopper and C. A. SchultzI, Marine Chemistry, 41 (1993)pp - 229•238

P. G. Coble et aI., Nature, 348(1990)pp - 432-435

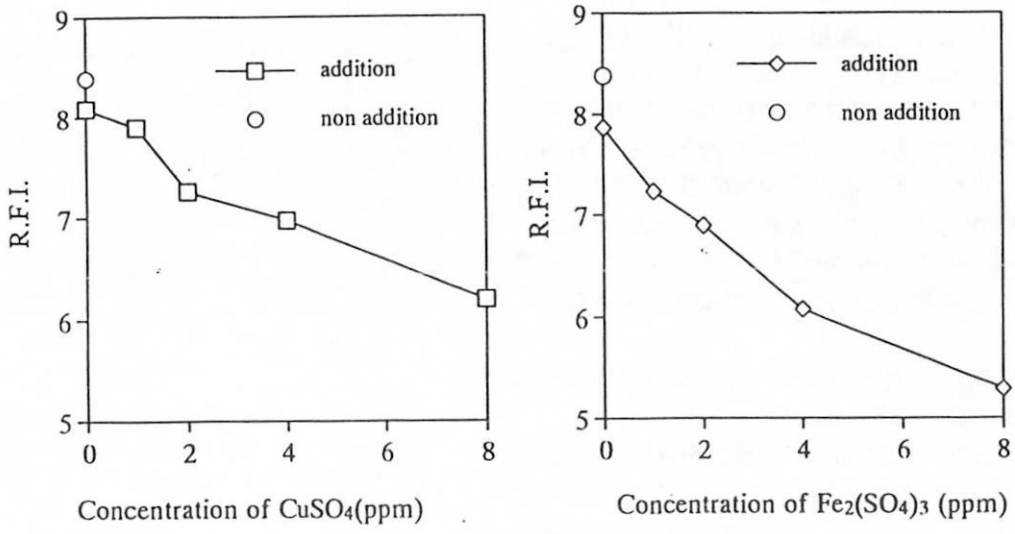


Fig.3 Effect of addition of metals on fluorescence intensity of the fluorescent substance in river water sample [Ex.234nm / Em.352nm]

Table 1 The recovery of humic acid by two concentration method.

Humic acid	Colume	Ex.(nm)	Em.(nm)	Recovery(%)
Wako Pure Chemical	XAD-8 resin	470	530	85.2
Kurobokudo	XAD-8 resin	470	530	54.3
Aldrich	XAD-8 resin	470	530	80.3
Aldrich	Sep-PakC18	470	534	100

プロジェクト共同研究（放射線高度利用）

放射線高度利用研究

総括責任者　勝村庸介（東京大学・工学部　システム量子工学科　教授）

放射線高度利用研究は大学と原研プロジェクト共同研究という名称を冠しており、大学と原研の研究者が対等に協力して研究を進めると言う理想で原子力バックエンド分野で最初に実施されました。放射線高度利用研究は、昭和６３年後半にＴＩＡＲＡイオン照射施設が建設の段階でスタートしました。装置の完成前にスタートしたのは、装置完成後の有効かつ効率的利用を目ざし、既存装置での準備、研究課題や実験手法の詳細な検討を行うという主旨だったわけです。平成４年後半から本格的サイクロトロン利用が開始し、現在に到っておりますが、当初スタートしたテーマは４テーマ（高分子材料、生物影響、陽電子ビーム発生、核化学）でした。これらは平成５年で一担終了し、その中の幾つかと２つの新テーマを加えて４テーマで第ＩＩ期の計画を現在実施している最中であります。この第ＩＩ期は来年度一杯で終了し、平成９年度より新しく第Ⅲ期計画を開始するという手筈になっております。

プロジェクト研究では複数の実施グループがあり、大テーマのもとで異なるアプローチをとる実験グループが相互に協力、意見交換、議論を通じて啓発しあうことを期待し、課題の新展開、興味対象の推移、グループの変化に対応しやすく、スクラップ&ビルドを明確に実施することを構成メンバーのコンセンサスとして進めてきております。しかし、現在、加速器がフル稼働して、実験グループも実験の遂行のみに気が奪われがちであることも否定できない事実で、これにともないグループ間で切磋琢磨するという努力を忘れがちではないかという反省も出てきております。このような反省が出ることや、それに対応して議論の場を用意するといった努力もされているようで、まだプロジェクト研究の思想は生きているように見受けられます。常に初心を忘れるべからずで、進めてもらいたいと期待しております。

現在の活動状況について感想を申し上げますと、プロジェクト研究の思想がもっとも良く実現しているのは「加速器施設遮蔽データに関する研究」のようで、グループメンバーの皆さんの努力と総括責任者の中村尚司先生のきめ細かなご指導によるものと思われます。この意味では、他のグループの見本になるかもしれません。もう一つの感想は、そろそろ第Ⅱ期も佳境に入っているのでもっと学術雑誌での成果報告がほしいことです。勿論、グループによっては着実な成果発表を進めていますが、そうでないグループも見受けられます。でも、これもじきに発表されるだろうと楽観視はしておりますが。

最後に、私個人の要望を述べさせていただくと、プロジェクト共研では成果報告会、ＴＩＡＲＡ研究会と研究発表の機会には恵まれておりますが、これをもっと議論の場にすること、実際の実験遂行に携わっている若い大学院生達をもっと積極的に巻き込むことが望まれます。

加速器施設の遮蔽基礎データに関する研究（加速器中性子に対する遮蔽データの測定）

Study on the Basic Data for Shielding Design of Accelerator Facility —Shielding Experiments of Accelerator Neutrons —

T. Nakamura, N. Nakao[2], H. Nakashima[3], Shu. Tanaka[3], Y. Sakamoto[3], Y. Nakane[3], Su. Tanaka[4], K. Shin[5]

Cyclotron and Radioisotope Center, Tohoku University
Institute for Nuclear Study, University of Tokyo[2]
Tokai Establishment, JAERI[3]
Takasaki Establishment, JAERI[4]
Department of Nuclear Engineering, Kyoto University[5]

We measured the spectra of neutrons which penetrated concrete and iron shields using BC501A and multi-sphere spectrometer with 40.5 and 64.5 MeV quasi-monoenergetic neutrons at TIARA. These quasi-monoenergetic neutrons were produced by ^{7}Li(p,n) reaction in a Li target of 2 MeV thickness bombarded by 43 and 67 MeV protons. The neutron beam emitted in the forward direction was extracted through a collimator of 10 cm diam installed in 225cm thick concrete shield, while a proton beam penetrating through the Li target was bent down by a clearing magnet to convey into a Faraday cup. The experimental space behind the collimator is available for shield materials with a cross section of 120 cm x 120 cm up to the maximum thickness of 230 cm.

The 120 cm by 120 cm concrete slab of 25 to 200 cm thickness or iron slab of 10 to 130 cm thickness was fixed in contact with the 10 cm diam collimator exit located at 4 m from the target. The BC501A detector was contacted with the shield surface on the beam axis and also at 20 and 40 cm distances off the beam axis to investigate the surface distribution of scattered neutrons. Multi-sphere spectrometer with four polyethylene moderators of 1.5, 3.0, 5.0 and 9.0 cm thicknesses and without moderator was also used only on the beam axis to get lower energy neutron spectra.

The neutron spectra above 5 MeV were obtained from BC501A with the help of the FERDOU unfolding code (1) and the response functions measured by our group.(2) The neutron spectra below 10 MeV were obtained from multi-sphere spectrometer with the help of the SAND-2 code(3) and the response function given by Uwamino et al.(4) Initial guess spectra in the SAND-2 unfolding was given from the results calculated with the MORSE code(5) and the DLC-119/HILO86 cross section library.(6)

In Fig. 1, as examples, measured neutron spectra penetrated through iron for 64.5 MeV neutron source are compared with the MORSE Monte Carlo calculation using the DLC-119/HILO86 group cross section library. This figure revealed in general a good agreement between experiment and calculation. In Fig 2, neutron spectra measured on the beam axis behind 70 cm thick iron for 64.5 MeV neutron source are compared with the spectra calculated with the MORSE and DOT3.5 codes(7) using the HILO86 group cross section, respectively. The results with DOT3.5 and MORSE are both in good agreement with the measured results within the statistical error. In the figures, the calculation with the HETC code(8) are also compared, in which the effect of elastic scattering cross section is demonstrated. The HETC calculation with elastic scattering gives better results than without it, but still gives overestimation to the measured results. Figure 3 gives the attenuation profile of monoenergetic peak neutron fluences penetrated through concrete and iron. The results calculated with MORSE are in good agreement with the measured results, except for the iron shield injected by 64.5 MeV neutrons.

Recently, a streaming experiment has been carried out utilizing an experimental room with a labyrinth. Protons of 67 MeV were stopped fully by a copper Faraday cup placed above 108 cm from the floor to produce a white neutron source. We are now analyzing the obtained data.

Publications

1. K. Shin, Y. Uwamino and T. Hyodo, Nucl. Technol., 53, 78 (1981).
2. N. Nakao et al., Nucl. Instrum. Methods, in press.
3. W.N. McErloy, S. Berg, T. Crockett and R.G. Hawkins, AFWL-TR-67-41, Vols.1 to 4, Air Force Weapons Laboratory (1967).
4. Y. Uwamino, T. Nakamura and A. Hara, Nucl. Instrum. Methods, A239, 299 (1985).
5. G.R. Straker, P.N. Stevens, D.C. Irving and V.R. Cain, ORNL-4585, Oak Ridge National Laboratory (1970).
6. R.G. Alsmiller, Jr., J.M. Barnes and J.D. Drischler, ORNL/TM-9801, Oak Ridge National Laboratory (1986).
7. W.A. Rhoades and F.R. Mynatt, ORNL/TM-4280, Oak Ridge National Laboratory (1979).
8. P. Cloth et al., Jul-2203, KFA Juelich (1988).

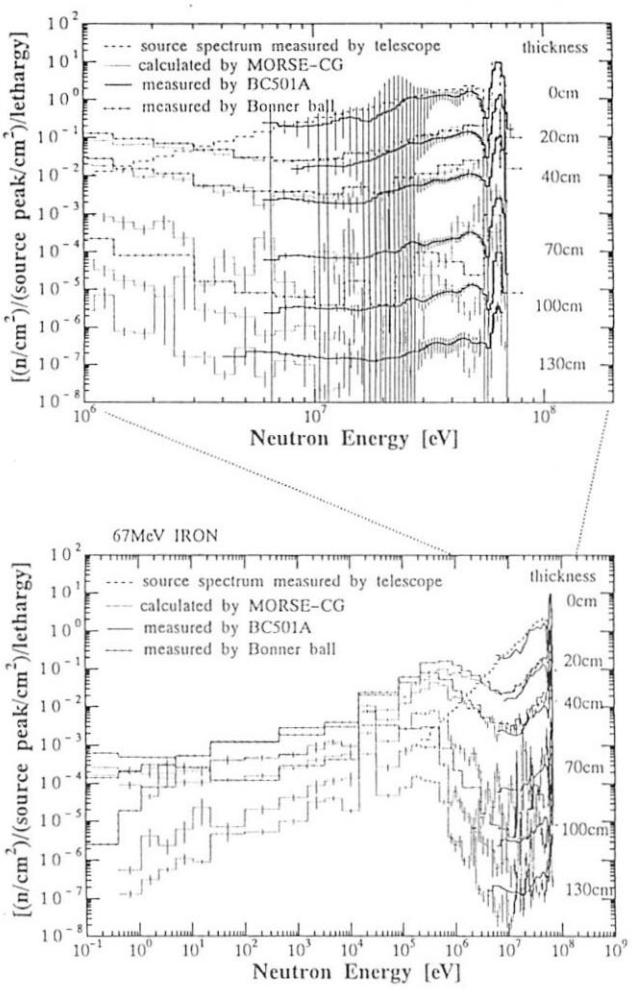


Fig. 1 Neutron spectra on beam axis penetrated through iron for 64.5 MeV neutrons compared with MORSE calculation

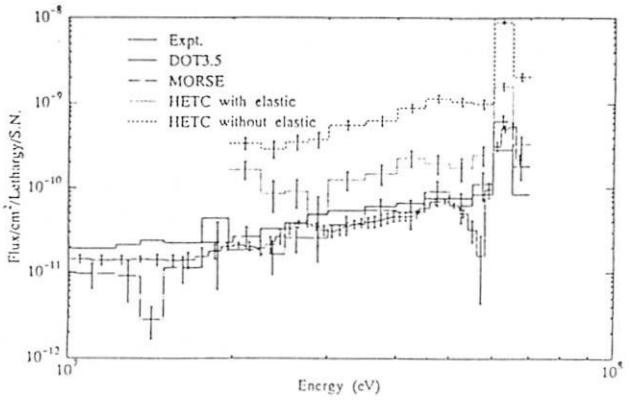


Fig. 2 Neutron spectra on beam axis behind 70 cm thick iron for 64.5 MeV neutrons compared with MORSE, DOT3.5 and HETC calculations

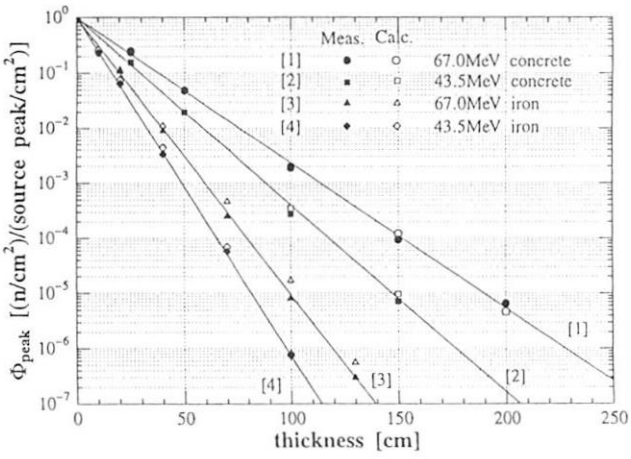


Fig. 3 Attenuation profile of monoenergetic peak neutron fluence penetrated through concrete and iron

---

Facilities and Instruments
TIARA 90 MV AVF cyclotron Quasi-monoenergetic neutron source
Research field
Radiation Shielding Radiation Detection

Measurement of ^{7}Li(p,n) Source Spectra and Neutron-induced Charged-particle Emission Cross Sections at TIARA

TIARAにおける^{7}Li(p,n)中性子源スペクトルと荷電粒子生成断面積の測定

Mamoru Baba, Tomohiko Iwasaki, Takehide Kiyosumi, Toshiya Sanami, Yasushi Nauchi, Takashi Nakamura[2], Susumu Tanaka[3], Hiroshi Nakashima[4], Shin-ichiro Meigo[4], Shun-ichi Tanaka[4] and N.Nakao[5]

Dept.Nucl.Eng., Tohoku Univ., 2)CYRIC, Tohoku Univ.,
3)JAERI, Takasaki Establishment, 4)JAERI, Tokai Establishment
5)Institute of Nuclear Study, University of Tokyo

1. Introduction

As a part of accelerator shielding benchmark experiments and nuclear data measurement at the mono-energetic neuron source facility of TIARA, we are conducting measurements and analyses of the ^{7}Li(p,n) source neutron spectrum and double-differential charged-particle emission, (n,z), cross sections for tens-MeV neutrons. The (n,z) cross section data are indispensable for the evaluation of radiation damage and biological effects of fast neutrons. For the experiments, we developed a versatile counter-telescope charged-particle detector, and applied to the measurements.

During the last year, we carried out 1)new measurements of the ^{7}Li(p,n) spectra at Ep=87 and 58 MeV, 2)analyses of the C(n,z) data obtained in 1994, and 3)design of new charged-particle spectrometer to extend the experiment.

2.Experiment

The source spectra were measured by a proton-recoil-telescope (PRT) consisting of a polyethylene radiator (0.5 or 1-mm-thick) and the telescope employing ΔE (900 mm^2 PIPS) and E (2"-diam NaI) detectors. The PRT achieves good energy resolution and signal-to-background ratio with minimal loss of detection efficiency employing an "annular geometry". In this geometry, the telescope is placed on the neutron beam axis but shielded from the neutrons by a brass shadow-bar, 55-mm-diam and 50-cm-long. Recoil protons from the polyethylene radiator shaped to be "annular" are detected by the telescope. We obtained neutron spectrum data down to ~12 MeV with small uncertainties around ±5 %.

The C(n,z) measurements were done using the telescope with replacing a polyethylene radiator with a carbon plate (0.5-mm-thick). Measurements were done at 7 angles from 7° to 120° The measurements were done using the "annular geometry" at forward angles from 7 to 20°, and conventional geometry rotating the telescope around the sample at backward angles, 30° to 120 °.

Data were taken for three parameters, ΔE, E and TOF between ΔE and E (for PRT) or E and cyclotron RF (C(n,z)) using a multi-parameter pulse-height analyzer.

3. Data Analysis

First, particles of interest were selected from ΔE versus E display. The charged-particle spectra were corrected for backgrounds, counting efficiency and counting loss by inelastic-scattering in the detector. The efficiency was calculated with analytic and Monte-Carlo calculations. For analysis of PRT data, we adopted newly evaluated differential cross section data for n-p scattering. The energy scale was determined assuming linear response of NaI detector, and using the energy of the ^{7}Li(p,$n_{0,1}$)^{7}Be neutrons determined with TOF method. Slight deviation from linear response was also taken into account.

4. Results and Discussion

(1) Source spectrum

The results of the source spectra at Ep=87, and 58 MeV are shown in Fig.1, together with previous results at Ep=67 and 43 MeV. The source spectra are not purely mono-energetic because of continuum neutrons due to breakup process. The lines in the figure shows calculated phase-space distributions corresponding to the three-body breakup reaction ^{7}Li(p,n^{3}He)α. The calculation describes the experiments consistently for all incident energies. (The bump around 70 MeV in Ep=87 MeV data will be due to some contamination and should be traced further.) Therefore, this model can be used to estimate the low energy part of continuum spectrum which is difficult to measure in spite of the importance for the analysis of the experiments.

The cross sections of peak neutron production, i.e., the ^{7}Li(p,$n_{0,1}$)^{7}Be reaction, were deduced as shown in Fig.2. The present results indicate the cross sections are nearly constant around 35 mb/sr in the tens MeV region.

(2)C(n,z) reaction

Energy-angular doubly-differential cross section data were obtained for protons, deuterons and tritons for 40 and 64 MeV neutrons, while the triton data are not sufficient in statistics. The spectra show structures characteristic of each particle and very strong angular

dependencies which should be taken into account in the evaluation of KERMA factors.

The spectra were analyzed in terms of phase-space model, intra-nuclear cascade model (INCA) by Brenner, and QMD(quantum molecular dynamics) by S.Chiba et al.(JAERI). The simple phase-space model did not provide a good description of the C(n,z) data in spite of its success in the ^{7}Li(p,n)^{7}Be spectrum.

INCA describes fairly well the experiment but it tends to underestimate in the backward angles. In Fig.3, shown are comparisons of (n,p) data with QMD calculation which is promising in view of wide applicability. QMD describes the feature of the experimental data except peak structure, but it should be improved more for fine structure and for composite-particle (cluster) emission like d and α.

(3)Design of new telescope

As shown in Figs.1 and 3, the present telescope has rather high threshold ~12 MeV and can not measure α-particles because of large energy loss and backgrounds by surrounding air. To extend the measurements, we designed a new multi-telescope incorporating updated particle-identification scheme (pulse-shape and ΔE-E hybrid method) and proportional ΔE counters as well as in-vacuum operation. Now the test and construction are in progress. New telescope will enable measurements of low energy particles and for α-particles.

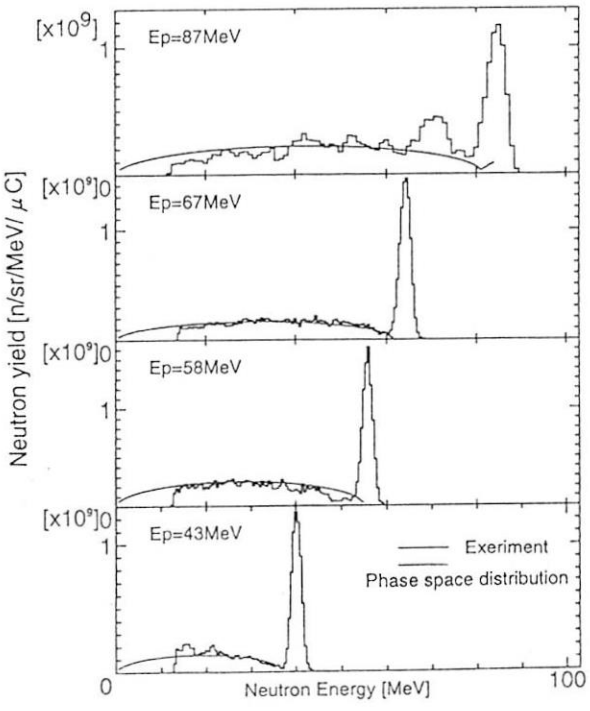


Fig.1 ^{7}Li(p,n) source spectra.

5. Publications:

1)M.Baba, T.Kiyosumi, T.Iwasaki, M.Yoshioka, S.Matsuyama, N.Hirakawa, T.Nakamura, Su.Tanaka, R. Tanaka, H.Nakashima, S.Meigo, Sh.Tanaka; "Characterization and Application of 20-90 MeV ^{7}Li(p,n) Neutron Source at TIARA", Proc.Int.Conf. on Nuclear Data for Sci.Technol., 90-92 (May, 1994, Gatlinburg, USA)

2)T.Kiyosumi, M.Baba, T.Iwasaki, T.Sanami, S.Matsuyama, N.Hirakawa, T.Nakamura, Su.Tanaka, H.Nakashima, S.Meigo, Sh.Tanaka; "Measurement of C(n,z) Double-differential Cross Section at 40, 64 MeV" JAERI-Conf 95-008 193-196 (1995)

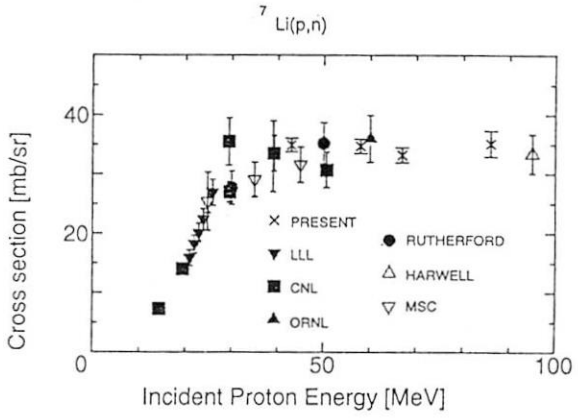


Fig.2 ^{7}Li(p,$n_{0,1}$)^{7}Be cross section.

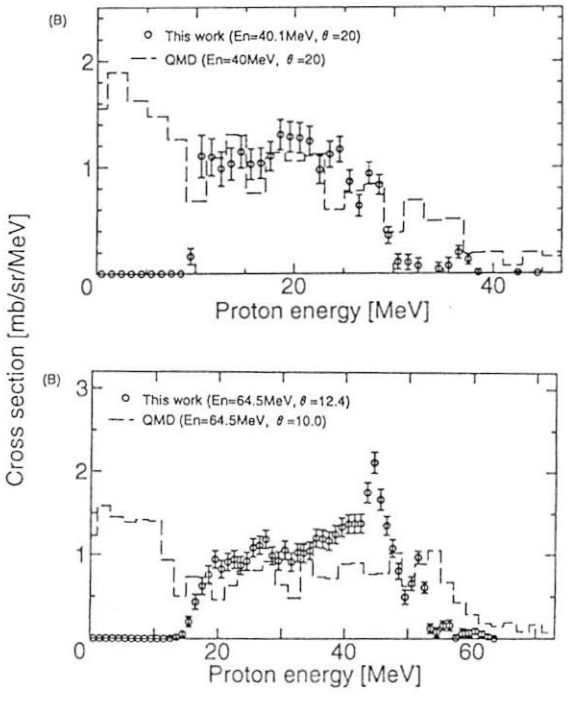


Fig.3 Proton spectrua of C(n,p).

40-90MeV領域における中性子放射化断面積測定実験

Measurements of Neutron-induced Activation Cross Sections in the Energies of 40-90 MeV

今村峯雄[1]、柴田誠一[1]、柴田徳思[1]、上蓑義朋[1#]、
中村尚司[2]、金浪珠[2]、紺野敦子[2]、田中進[3]、田中俊一[4]
M. Imamura[1], S. Shibata[1], T. Shibata[1], Y. Uwamino[1#],
T. Nakamura[2], E. Kim[2], A. Konno[2], Susumu Tanaka[3] and Shun-ichi Tanaka[4]

東京大学原子核研究所[1]、東北大学サイクロトロンＲＩセンター[2]、
日本原子力研究所高崎研究所[3]、日本原子力研究所東海研究所[4]
Institute for Nuclear Study, University of Tokyo[1]、
Cyclotron Radioisotope Center, Tohoku University[2]、JAERI- Takasaki[3]、JAERI- Tokai[4]
(# 現在：理化学研究所)

Introduction

Neutrons with energies up to a few hundreds MeV are most responsible for activation of materials in thick target bombrdment, such as radioactivity production due to secondary neutrons in accelerator facilities. A 5-year research program started in 1992 aims at acquiring neutron-induced activation cross sections as basic data for accelerator shielding studies using the 40-90 MeV quasi-monoenergetic neutron source facility [1)]at TIARA-JAERI. For this purpose, we have planned several irradiations between 40 and 90 MeV.

In the preceding years we conducted 5 irradiation experiments at 41 and 64 MeV[2)]. During fiscal year 1994 we performed two activation experiments at En=55 and 85 MeV.

Experiments

The 90-MeV AVF cyclotron of the TIARA accelerator facility provides quasi- monoenergetic neutron sources from 20 to 90 MeV using the (p,n) reaction on a Li target. The neutron intensities (at peak energy) are a few times 10^4 n/cm^2/sec/μA(proton) at the irradiation position, located 4m downstream from the Li target. The energy spreading of the peak component is approximately 2 MeV. Experiments are based on the activation method, viz. , irradiations of targets with the collimated neutron beam and measurements of the produced γ–ray radioactivities. γ–rays were measured with a Ge detector (relative efficiency 36%) at TIARA. For some targets weak γ–rays were measured using the well-shielded Ge detectors at INS. Radioactivities with half-lives of 10min. to 30 years were detemined for more than 50 reactions relevant to accelerator shielding studies.

Some Preliminary Results

Neutrons from the ^{7}Li(p,n)^{7}Be reaction has a lower energy component with a broad and almost continuous spectrum in addition to the peak component. To calculate activation cross sections, correction is necessary for the contribution from the lower energy part of neutrons. Therefore cross section data for the lower energy must be also known. Since the experiments have been performed so far at only 4 energies with rather coarse energy intervals and we have almost no published experimental cross section data above 40 MeV, we have tentatively estimated cross sections by assuming the shape of the theoretical excitation functions or by using rather intuitive interpolations of cross sections for lower energies. Below, we show several examples of the preliminary results obtained.

^{209}Bi(n,xn)$^{210-x}$Bi reactions (Fig.1)

Since the reactions have large cross sections with threshold energies increasing in steps of 8-10 MeV and

Facilities and Instruments:
TIARA AVF- cyclotron

Research Field:
Radiation Shielding Studies

the radioactive products have proper half-lives of 30 min. to 30 years for x=3-10, the reactions are ideal for neutron flux evaluation between 20 and ca.100MeV. By irradiating Bi monitor targets the leakage neutron spectrum can be evaluated if activation cross sections are known. Theoretical calculations for these reaction cross sections have been given in ENDF/VI. The ENDF/VI evaluation[3] recently reported reproduce fairly well the TIARA experiment data so far obtained as well as the INS experiment data below 40 MeV[4].

$^{12}C(n,2n)^{11}C$, $^{12}C(n,x)^{7}Be$, and $^{27}Al(n,x)^{22}Na$ reactions

These reactions have been considered useful for monitoring high energy neutrons. However the experimental results show deviations from theoretical estimations given in ENDF/B-VI. The $^{12}C(n,2n)^{11}C$ reaction seems to have a broad peak of ca. 20 mb at around 40-60 MeV(Fig.2). The cross sections decrease slightly with energies up to 85 MeV or remains almost constant. The $^{27}Al(n,x)^{22}Na$ reaction has a excitation function which is typical in compound nucleus formation. The peak cross section is about 20 mb at around 40 MeV , which is about a factor of two lower than the ENDF/B-VI estimation. In the case of the $^{12}C(n,x)^{7}Be$ reaction, the cross section goes up with increasing energies, showing a spallation-like excitation function(Fig.2).

References

1) T. Nakamura et al., Proc. of the 8th Int'l Conf., on Radiation Shielding(Arlington, U.S.A., Apr.1994) p. 264.

2) M. Imamura et al., TIARA Annual Report 1993

3) ENDF/B-VI, NNDC, BNL(1993)

4) A.Konno et al. INS Annal Report 1993, p.21.

Publications

1. T. Nakamura et al., Development of p-Li quasi-monoenergetic neutron field between 20 and 90 MeV for cross section and shielding experiments. Proc. of the 8th International Conf. on Radiation Shielding(Arlington, Texas, Apr.24-28, 1994)p.264.

2. M. Imamura et al. , Measurements of neutron-induced reaction cross sections in the energies of 15-65 MeV II. (Abstract)The 38th Symposium on Radiochemistry of Japan(Shizuoka,Sept 26-28,1994)p.13.

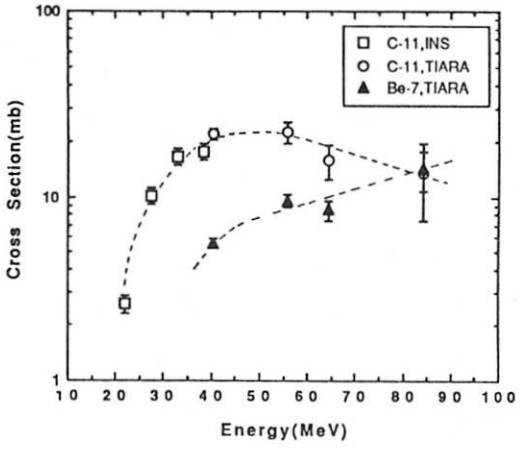


Fig.2. Experimental production cross sections for 11C and 7Be from carbon

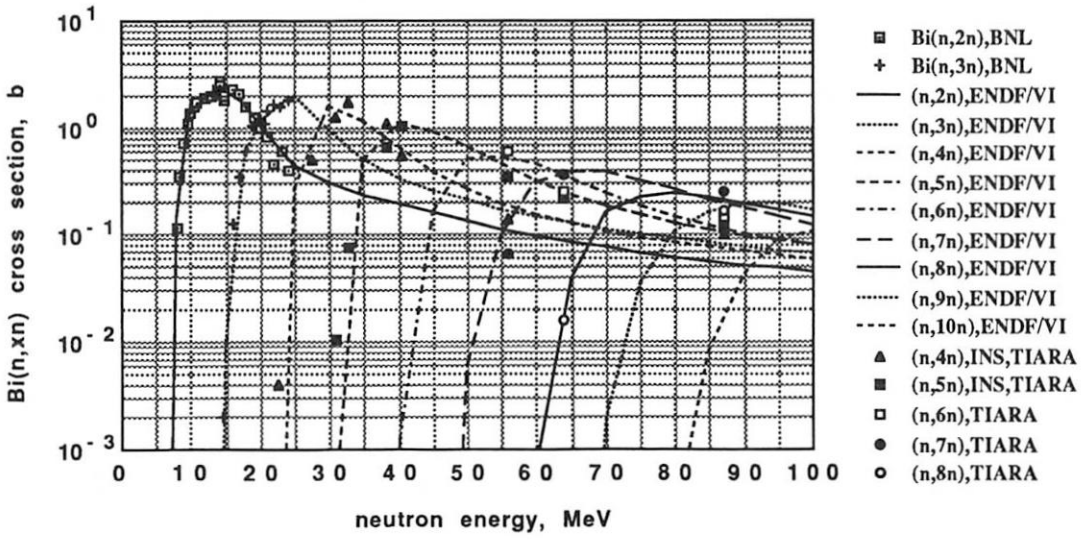


Fig.1. Preliminary results for the $^{209}Bi(n,xn)^{210-x}Bi$ reactions. The errors are not indicated in the figure.

Measurements of Thick Target Secondary Neutron Yields
荷電粒子に対する2次中性子生成率の測定

Kazuo Shin[1], Shingi Ono[1], Shin-ichirou Meigo[2], Hiroshi Takada[2], Hiroshi Nakashima[2], Toshinobu Sasa[2], Susumu Tanaka[3]
[1]Dept. Nucl. Eng., Kyoto Univ., [2]JAERI, Tokai Establishment, [3]JAERI, Takasaki Establishment

1.Introduction

To obtain systematic data for benchmarking intermediate energy nuclear reaction codes of charged particles, a series of measurements of thick target neutron yields for charged particles was just started. In this report, the measurement made for proton incidence is decsribed.

2.Methods of Experiment and Analysis

The experiment was carried out at the heavy ion course HB-1 of the TIARA facility. Thick targets of C and Au were bombarded by 67 MeV protons accelerated by the AVF cyclotron. Generated neutrons were measured by a 5 in. by 5 in. BC501A at $0°, 15°, 30°, 45°, 60°, 90°$ and $120°$ by the time-of-fight(TOF) method. Since the TOF method is utilized this year, the accuracy of the obtained neutron spectra is greatly improved. Neutron production and transport in the target were calculated by NMTC and neutron transport below 20 MeV was traced by the NMTC and MCNP codes. In the NMTC calculation, the preequilibrium model as well as the ordinary intranuclear cascade model was considered.

3.Result of Analysis

Comparison of the differential thick target yield for the Au target is given in Figs.1 and 2. The ordinary intranuclear cascade model gives overestimation of the data at forward angles and underestimation at backward direction(120°). The inclusion of the preequilibrium model improves the calculated spectrum.

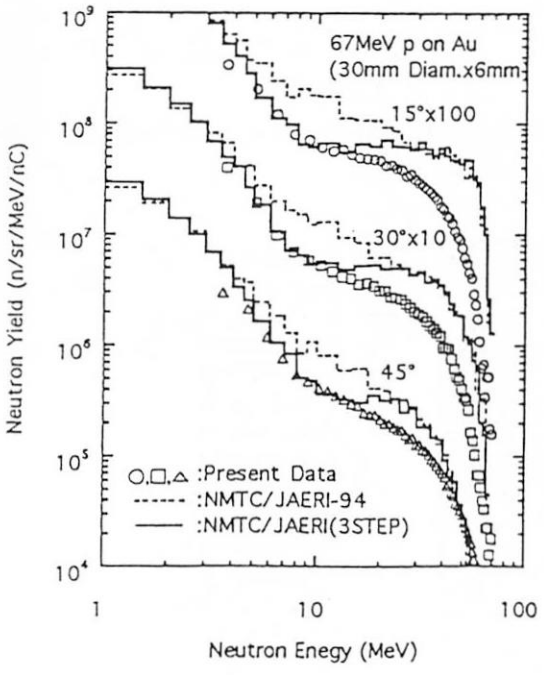


Fig.1 Differential neutron yields of Au at forward directions for 67 MeV protons.

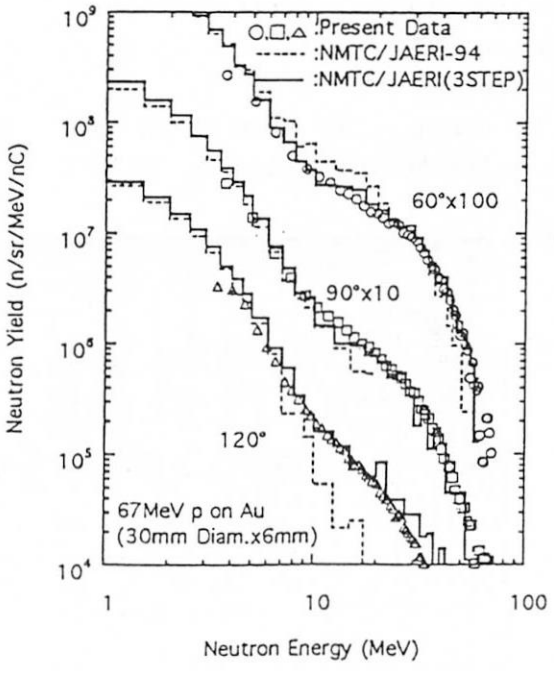


Fig.2 Differential neutron yields of Au at larger angles for 67 MeV protons.

Facilities and Instruments
TIARA (Takasaki Estab.)

Research Field
Neutron Shielding

LET Effects of High Energy Ion Beam Irradiation on Polysilanes

高エネルギーイオンビームの高分子照射効果におけるＬＥＴ効果

Shu SEKI, Seiichi TAGAWA, Youichi YOSHIDA,
Hisaaki KUDOH*, Masaki SUGIMOTO*,
Tsuneo SASUGA*, Tadao SEGUCHI*,
Kenkichi ISHIGURE**

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University.
*JAERI, Takasaki
**Department of Quantum Engineering and System Science, Faculty of Engineering, The University of Tokyo.

Polysilane derivatives have attracted great interest as a new category of polymer materials[1]. We have already reported on the transient species and the electronic properties of polysilanes, employing electron beam pulse radiolysis spectroscopy[2,3]. Silicon containing polymers and their reactions induced by electron beam irradiation play a significant role in two layer resist processes which is one of the most important future technologies of electron beam microlithography[1,4]. In addition, polysilanes may play an important role in ion beam lithography, a technology which is receiving renews interest as a candidate for the manufacture of semiconductors in the future[5].

Poly(di-n-hexylsilane) ; PDHS was prepared by the reaction of methylphenyl-dichlorosilane with sodium in refluxing toluene. The reaction was carried out under an atmosphere of predried argon. The chlorosilane was purchased from Shinetsu Chemical Inc., and distilled prior to use. The molecular weight of PMPS sample was measured by gel permeation chromatography (GPC) with tetrahydrofuran (THF) as eluent. The PMPS used in this experiment has bimodal molecular weight distribution, and the high or low molecular weight peak was cut off by filtration. The samples had their molecular weight of 1.1 x 10^4 and 5.6 x 10^5, respectively, determined by polystyrene calibration standards. The PMPS samples were dissolved in xylene and spin-coated on Si wafers. The thickness of the films was 0.5 μm. These films were irradiated by 2 MeV H^+ and He^+ ion beams from a Van de Graaff accelerator[6] and 10-45 MeV H^+ ion beams from TIARA cyclotron accelerator in a vacuum chamber (<10^{-6} Torr) at room temperature. Ion beam irradiation was done at the Research Center for Nuclear Science and Technology, University of Tokyo for Van de Graff and at JAERI, Takasaki for the cyclotron. After irradiation, molecular weight distribution of irradiated PDHS films was measured by gel permation chromato-graphy : GPC system with polystyrene cariblation standards

The loss of kinetic energy of ions in traversing the PMPS thin films was estimated by the TRIM 91 code.

It was already confirmed that the polymer gel was generated for several kinds of a few MeV order ion beams. The changes of molecular weight distribution are shown in Fig 1 for the irradiation of 2 MeV He^+ ion beam to PDHS at room temperature. Apparently, molecular weight of the polymer was increased with the ion beam irradiation, growing into polymer gel. The irradiated polymer films were developed and the fraction of generated gel was estimated as a function of the ion beam

Facilities and Instruments
TIARA Cyclotron Accelerator

Reserch Field
Radiation Chemistry, Solid State Physics

fluences. According to the statistical theory of crosslinking and scission of polymers induced by radiation, the behavior of gelation is expressed by the following equation (Charlesby-Pinner relationship)[7,8],

$$s + s^{1/2} = p_0/q_0 + m / q_0(M_n)_0 D,$$

$$s = 1 - g,$$

where p_0 is the probability of scission, q_0 the provability of crosslinking, s the sol fraction, g the gel fraction, m the molecular weight of a unit monomer, $(M_n)_0$ the number average molecular weight before irradiation, and D is absorbed dose. And then, each G-value is related to the values of p_0 and q_0 as follows,

$$G(x) = 4.8 \times 10^3 \times q_0$$

$$G(s) = 9.6 \times 10^3 \times p_0$$

where G(x) is the G-value of crosslinking and G(s) is the G-value of main chain scission. With these equations, crosslinking and scission G-values are calculated to be 0.67 and 0.39, respectively.

Fig. 2 also shows the changes of molecular weight distribution with the irradiation of 20 MeV H^+ ion beam. The shoulder in the low molecular weight region (around 10^4) raises with the irradiation, which is proof of the main chain scission. The G values of crosslinking and main chain scission are also evaluated by the next formula in this case of high energy proton irradiation. Then,

$$1/M_n = 1/(M_n)_0 + (p_0 - 0.5q_0)\ D/m,$$

$$1/M_w = 1/(M_w)_0 + (0.5p_0 - q_0)\ D/m$$

G(x) and G(s) resulting to be 0.0029 and 0.204, respectively.

However, the ion beam induced molecular weight change are quite unique in both cases in comparison with γ-rays which cause simple increase of poly-dispersity. It is considered that the ion beam irradiation is heterogeneous, and the reactions bringing

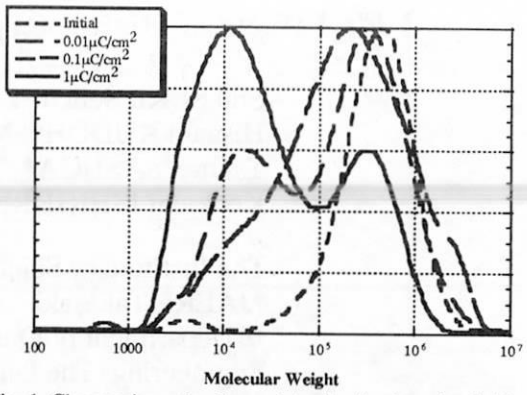


Fig. 1 Changes in molecular weight distribution of poly(di-n-hexylsilane) with 2 MeV He^+ ion beam irradiation

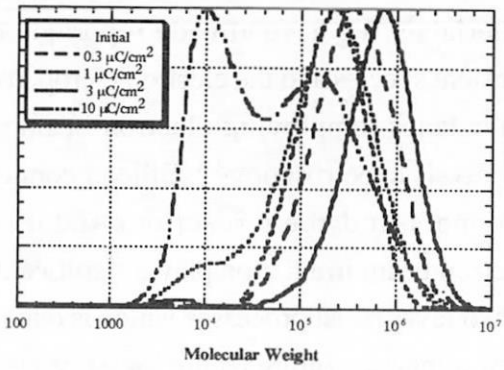


Fig. 2 Changes in molecular weight distribution of poly(di-n-hexylsilane) with 20 MeV He^+ ion beam irradiation

molecular weight change are occurred at the inside of ion trucks along the ion projectiles. The sizes of ion trucks can be estimated by the values of ion fluences where the overlap of the trucks are observed. In these cases, the values of 10 ± 8 Å and 36 ± 20 Å are obtained as the radius of 20 MeV H^+ and 2 MeV He^+ ion trucks for the crosslinking and/or main chain scission reactions.

References

1 Miller, R. D.; Michl, J. Chem. Rev. 1989, 89, 1359

2 Ban, H.; Sukegawa, K.; Tagawa, S. Macromolecules 1987, 20, 1775

3 Ban, H.; Sukegawa, K.; Tagawa, S. Macromolecules 1988, 21, 45

4 Bowden, M. J. ACS Symposium Series 266; American Chemical Society; Washington DC; 1984; p.39.

5 Taylor, G.N.; Wolf, W.W.; Moran, J.M. J. Vac. Sci. Technol. 1981, 19, 872.

6 Kouchi, N.; Tagawa, S.; Kobayashi, H.; Tabata, Y. Radiat. Phys. Chem. 1989, 34, 453.

7 Charlesby, A. Proc. R. Soc. London Ser. A, 1954, 222, 60; 1954, 222, 542; 1954, 224, 120.

8 Charlesby, A.; Pinner, S. H. Proc. R. Soc. London Ser. A, 1959, 249, 367.

Relation between Effects of Radiation Quality and Local Distribution of Free Radicals in Radiolysis of Organic Solids

照射有機固体中におけるラジカル生成の局所分布と線質効果

Hitoshi Koizumi[1], Tsuneki Ichikawa[1], Hiroshi Yoshida[1], Hideki Namba[2], Mitsumasa Taguchi[2], Takuji Kojima[2]

[1]Graduate School of Engineering, Hokkaido University,

[2]JAERI, Takasaki Radiation Chemistry Establishment

1. Introduction

Effects of radiation quality on chemical reactions are due to difference in local dose distribution. Reactive intermediates will be produced with a spatial distribution according to the local dose distribution. If the reaction probability of the intermediates depends on their concentration, the reaction products depend on the radiation quality. We are aiming to clarify the relation among the radiation effects, the local distribution of the intermediates, and the radiation quality. Ion beams are useful to this subject. The local dose distribution for ion beams is much different from the distributions for gamma-ray and fast electrons. The distribution can be varied with changing the energy and the species of the ions. We have previously investigated radical formation in alanine irradiated with 0.5-3MeV H^+ and He^+ ions, 175MeV Ar^{8+} and 460MeV Ar^{13+} ions. In this work, we have investigated the radical formation irradiated with 220MeV C^+ ions. We have compared the results with those for the other ions.

2. Experimental

Samples used are alanine film dosimeters of 0.22mm thickness. The dosimeters have been developed in JAERI. The dosimeters are made of alanine powder and low-density polyethylene(LDPE) as binder. Irradiation was carried out at the HX1 port in TIARA. Eight pieces of the sample films (ca. 10mm X 10mm) were put one over another on each sample holder in a vacuum chamber. 220MeV C^{5+} ions were generated with the AVF cyclotron, and the ions were irradiated to the samples. The C ions stop within the seventh film of the film dosimeter. The currents of the beams were measured with a Faraday cup on the holder plate just before and after the irradiation. ESR spectra of the irradiated films were measured with X-band spectrometers in JAERI Takasaki and in Hokkaido University. Radical concentrations were calculated by double integration of the ESR spectra and they were calibrated with DPPH as a reference.

3. Results and Discussions

Figure 1 shows radical yield in the alanine films irradiated with 220MeV C^{5+} ions. The yield is the one for all the radicals generated during the path which a C ion is incident upon the films and stops losing its energy. The yield is constant below the fluence of $1\text{-}2 \times 10^{11}$ ions cm^{-3}, and decreases above the fluence. This decrease is due to overlap among radical distributions along different ion tracks. Radicals in the overlap regions combine and then the yield decreases. We can hence estimate the radius of the radical distribution from the critical fluence which the yield starts to decrease. The fluence of $1\text{-}2 \times 10^{11}$ ions cm^{-3} gives the radius of ca. 18nm. This radius is between the radius of 4-6nm

Facilities and Instrumentation
TIARA AVF cyclotron HX1

Research Field
Radiation Chemistry

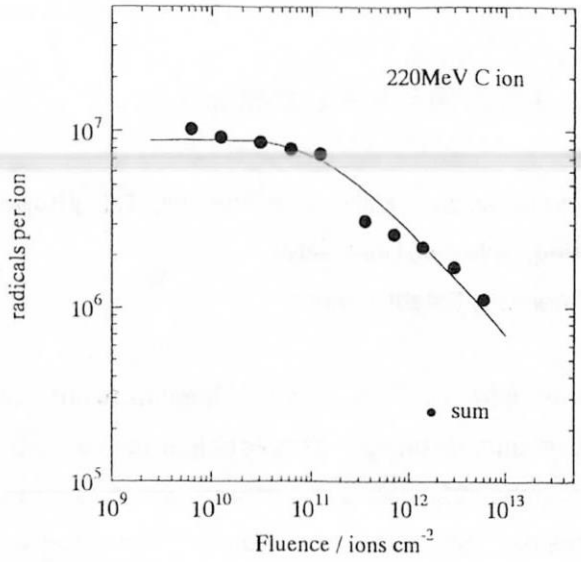


Figure 1. Radical yield in alanine dosimeter irradiated with 220MeV C ions as a function of ion fluence.

for 0.5-3MeV H^+ and He^+ ions and the radius of 40-60nm for 175MeV and 460MeV Ar ions.

From the yield below the critical fluence, we can obtain G-value for radical formation. Figure 2 shows the G-values, which include the values obtained by the previou invetigations, as a function of average LET (<LET>) during the path of the ions in the sample. The yield for H and He ions tends to decrease with increasing <LET>. However, the yield for Ar and C ions is not on the same G-value versus <LET> curve. We then calculate local dose (<dose>) in ion tracks with a simple cylindrical model. In this model, we assume that an ion track is a cylinder with the length of ion range and with the radius obtained from the critical fluence. Figure 3 shows the G-values as a function of the local dose. The G-values are around a curve. These results indicated that the radical formation in ion-irradiated alanine is better described with local dose rather than LET.

Publications

1) V. V. Krushev, H. Koizumi, T. Ichikawa, H. Yoshida, H. Shibata, S. Tagawa, and Y. Yoshida, "Relation Between Track Structure and LET Effect on Free Radical Formation for Ion Beam-Irradiated Alanine Dosimeter", Radiat. Phys. Chem. **44** (5), 521-526 (1994)

2) H. Koizumi, T. Ichikawa, H. Yoshida, H. Namba, M. Taguchi, and T. Kojima, "LET Effect on Radical Formation in Ion-Irradiated Alanine (3)", The 37th Symposium on Radiation Chemistry, Japan, Sapporo, September, 1994.

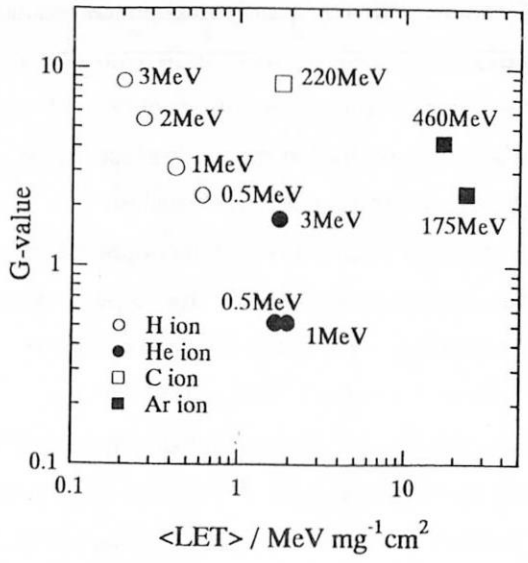


Figure 2. G values for radical formation in irradiated alanine plotted as a function of average LET (<LET>).

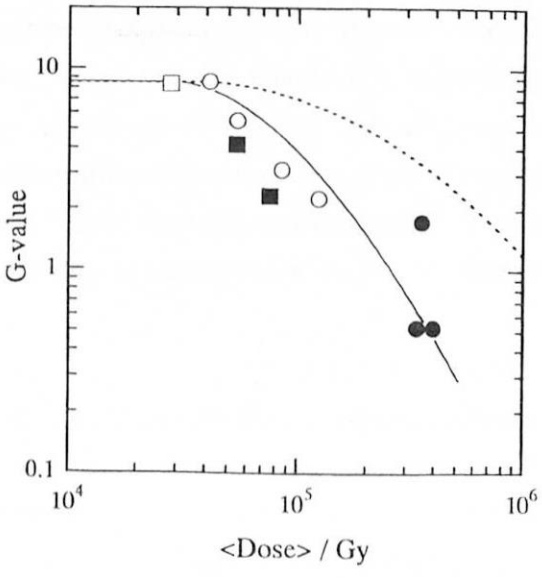


Figure 3. G values for radical formation in irradiated alanine plotted as a function of local dose (<dose>) The local dose is calculated assuming a cylincrical model for a ion track(see text).

Radiation Effects of Ion Beams on TCNB in PVA Films(II)

ＰＶＡフィルム中のＴＣＮＢに対するイオン照射効果（II）

Hiroshi HIRATSUKA[1],Mitsumasa TAGUCHI[2+], Yuuichi MATSUMOTO[1],
Hideki NAMBA[2] and Yasushi AOKI[2]
[1]Department of Chemistry, Gunma University
[2]Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI

1.Introduction

It is supposed that the heavy ions irradiation induces a local energy deposition in the target materials, which makes a track along an ion trail. To obtain the information of the track structure we have studied absorption spectra and its fluence dependence of TCNB(tetracyanobenzene) in PVA[poly(vinyl alcohol)] film irradiated with heavy ions.

By measuring UV-VIS absorption spectra after the irradiation, TCNB anion radical that has a long lifetime of hours at room temperature was observed.[1)] Furthermore the dependence of the production of the TCNB anion radical on the fluence was examined for different fluence. We have investigated the radii of tracks and the energy densities in the tracks produced by the heavy ions irradiation.

2.Experimental

Samples used were PVA films doped with TCNB for UV-VIS absorption measurements. The size of sample film was 1x1 cm^2 square and 300 μm thick. The concentration of TCNB in PVA film was about 13 mM. Ions for irradiation was C^{5+}(220 MeV, 120 pA), Ar^{11+}(330 MeV, 80 pA) and Ar^{8+}(175 MeV, 25 pA) in EA-BRACHI[2)] connected to AVF cyclotron in TIARA. The fluence dependence of the production was measured by the irradiation for different irradiation time. The sample films were placed on a holder in a vacuum chamber in less than $5x10^{-7}$ Torr. As a reference, sample films were also irradiated by ^{60}Co γ-ray and electron beam(2 MeV, 1 mA). Absorption spectra of sample films before and after the irradiation were recorded on a Shimadzu UV-2200 spectrometer in air. Irradiation and measurements were carried out at room temperature.

3.Results and Discussion

Figure 1 shows UV-VIS absorption spectra of TCNB in PVA film irradiated with C^{5+} and Ar^{11+} ions. The band observed in the shorter wavelength region than 330 nm is due to the parent, and in the longer wavelength region new absorption bands produced by the irradiation were observed. There are some peaks, *e.g.* at 377, 438 and 464 nm, for both ions-irradiation. By comparing results of γ-ray with electron beam irradiation, the latter bands are assigned to TCNB anion radical. The latter bands are, however, weak in the case of Ar^{8+} ion irradiation and back-ground absorption was increased in comparison with C^{5+} ion irradiation. This difference should be due to a carbonization of PVA film induced by high energy deposition(2900 eV/nm) of Ar^{8+}.

The fluence dependence of a yield of TCNB anion radical can be examined by measuring the absorption difference between before and after irradiation. Figure 2 shows the plot of 464-nm absorption difference between before and after irradiation against the fluence for Ar^{11+} and C^{5+} ions. The yield increased with the fluence in the low fluence region and then reached maximum, finally decreased gradually. The maximum values were observed at $6x10^{10}$ ions/cm^2 for C^{5+} ions, and at $2x10^9$ ions/cm^2 for Ar^{11+} ions that is about 30 times as C^{5+} ions.

In order to understand the fluence dependence of the radical yield, TCNB anion radicals are supposed to be produced in each tracks of the heavy ions. These tracks are overlapped in the high fluence

Facilities and Instruments
AVF-cyclotron(Takasaki Estab.)

Research Field
Physical Chemistry

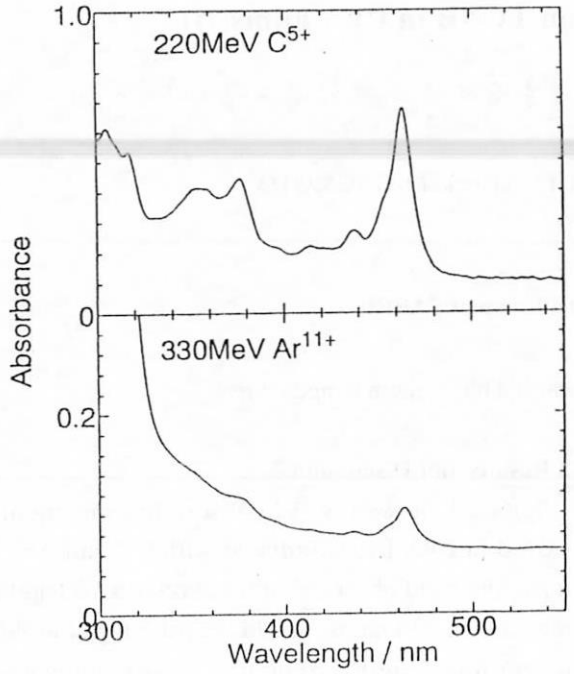


Figure 1. Absorption spectra of TCNB in PVA film irradiated with C^{5+} ions(a) and Ar^{11+} ions(b).

region. It is assumed that TCNB anion radicals were changed to final products *via* excitation or ionization in consequence. It is supposed that the structure of the track is cylindrical and the energy density in the track is homogeneous for simplicity. Based on the above assumption, fluence dependence of relative absorbance were simulated for different radii of the track. When the radius of the track is 18 nm, a good agreement with the experimental results obtained for C^{5+} ion irradiation as shown in Figure 2(a) by solid line. The radius of tracks was obtained as to be 130 nm for Ar^{11+} ion irradiation as shown in Figure 2(b).

The radii of penumbras estimated by theoretical calculation were 4.5 μm and 1.6 μm for C^{5+} and Ar^{11+} ions, respectively,[3] and are 1 to 2 order(s) bigger than the radius obtained by the simulation. In order to understand the difference of these radii of the tracks, we calculated the average initial energy densities in the track for each ions.[3] Figure 3 shows the results of the calculation for the initial average energy densities. It is understood from the figure that the energy densities in the track obtained from the simulation are higher than 10^{-3} eV/nm^3 level, though a little difference is present between C^{5+} and Ar^{11+} ions. This level is nearly equal to 100 Gy. This should indicate that TCNB anion radicals could be

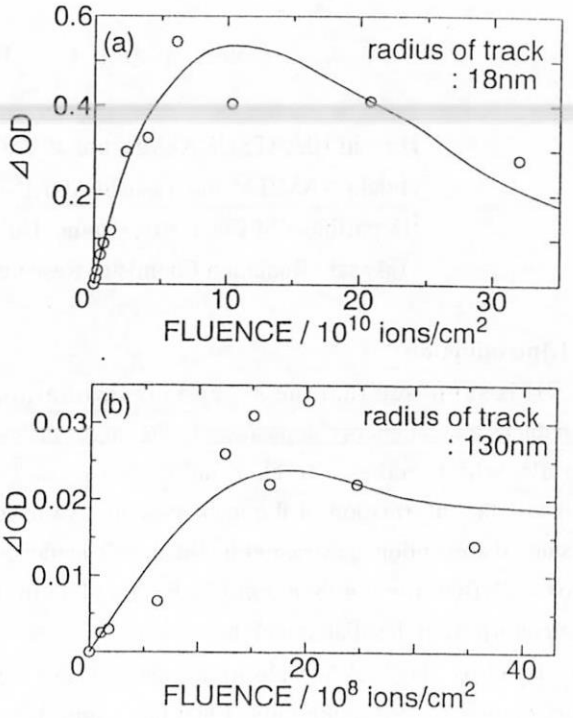


Figure 2. Fluence dependence of the 464-nm absorption difference of TCNB in PVA film between before and after irradiation for C^{5+}(a) and Ar^{11+}(b) ions.

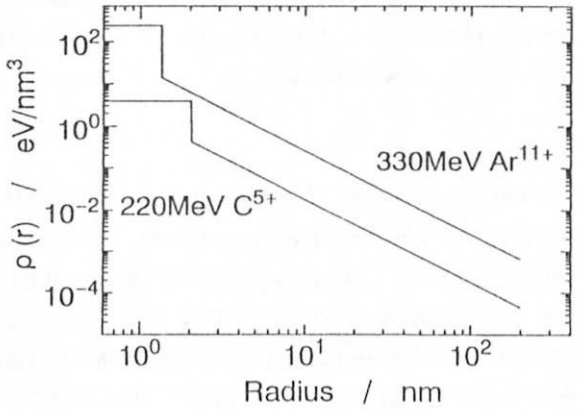


Figure 3. Initial average energy densities obtained by theoretical calculations for C^{5+} and Ar^{11+} ions.

produced in the region with higher dose than the above in the track.

References

1)H.Hiratsuka *et al.* JAERI TIARA Annual Report,66-67,**3**(1993).

2)H.Namba *et al.* JAERI TIARA Annual Report,163-166,**1**(1992).

3)J.L.Magee and A.Chatterjee, J.Phys.Chem.,3529-3536,**84**(1980).

The Distribution of the Micro Chemical Structural Changes induced in Polymer by Ion-beam Irradiation
イオン照射によるミクロ構造変化の高分子固体内分布

Yoshimasa Hama[1], Kenichi Hamanaka[1], Hideya Matsumoto[1], Tomoharu Takano[1], Hisaaki Kudoh[2], Tsuneo Sasuga[2], Tadao Seguchi[2]

[1]Advanced Research Center for Science and Engineering, Waseda University,
[2]JAERI, Takasaki Radiation Chemistry Establishment.

1. Introduction

It has been found in our project that the depth distribution of the chemical structural changes induced in some polymers by heavy ion-beam irradiation are rather different from that of the stopping power of the ion-beam estimated by TRIM code, especially for multiple charged ion-beam. This may be important for understanding the relationship between the chemical reaction process and the energy transfer in polymer on ion-beam irradiation.

2. Experimental

The sample used in this work was low density polyethylene (LDPE). This sample was formed in a slab of 2mm thick by hot press.

Irradiation was carried out in vacuum with AVF cyclotron (TIARA) at JAERI, Takasaki Radiation Chemistry Establishment. The kind of ions used were 10MeV H^{+}, 10MeV D^{+}, 20MeV $^{4}He^{2+}$, 220MeV $^{12}C^{5+}$, 100MeV $^{16}O^{5+}$, 160MeV $^{16}O^{6+}$, 175MeV $^{40}Ar^{8+}$, and 330MeV $^{40}Ar^{11+}$.

The depth profiles of the chemical structural change induced in the slabbed LDPE by ion-beam irradiation were observed with micro-FT-IR system.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the depth profile of the infrared absorption spectrum (964 cm^{-1}) due to the trans-vinylene groups induced in LDPE irradiated by 220MeV $^{12}C^{5+}$. The IR absorptions due to the carbonyl groups and the -OH groups also were observed and showed the same depth profiles as that of the trans-vinylene groups. The depth profile shown in Fig.1 resembles the Bragg curve. However, the relationship between the depth profile of the absorption and that of the stopping power estimated by TRIM code is rather different for various ion-beams as shown in Figs.2 and 3. In Fig.2, both ranges for 20MeV He^{2+} obtained from the absorption and from TRIM code almost is coincident, but the peak of the absorption appears at nearer depth to the surface compared with the peak of the stopping power. On the other hand, on irradiation of 175MeV $^{40}Ar^{8+}$ as shown in Fig.3, both peaks almost is coincident, but the range obtained from the absorption is remarkably different from that from TRIM calculation. Such appearance was confirmed for all kinds of ions. These facts suggest that there are many problems in calculating the stopping power for multiple charged heavy ion, e.g. the relationship between the energy and the charge of the heavy ion in solid on calculating the stopping power.

Further consideration will be expected for present investigation.

4. Publications

1)Y.Hama, K.Hamanaka, H.Matsumoto, H.Kudoh, T.Sasuga, and T.Seguchi, "Depth Profile of the Change of the Chemical Structure induced in Polyolefins by Heavy Ion-beam Irradiation", Gordon Research Conf. on Rad. Chem., Newport, July, 1994, 2)ibid, "Inhomogeneous Degradation of Polymers Irradiated by X-rays, Gamma-rays and Ion-Beam as studied by Micro-FT-IR", 9th Int. Meeting on Rad. Processing (IMRP-9), Istanbul,

Facilities and Instruments
TIARA AVF cyclotron

Research Field
Radiation Chemistry

Sept., 1994, 3)ibid, "Relationship between Energy Profile and Chemical Structural Changes in Polymers Irradiated by Ion-beam", The 6th Japan-China Bilateral Symposium on Rad. Chem., Tokyo, Nov., 1994.

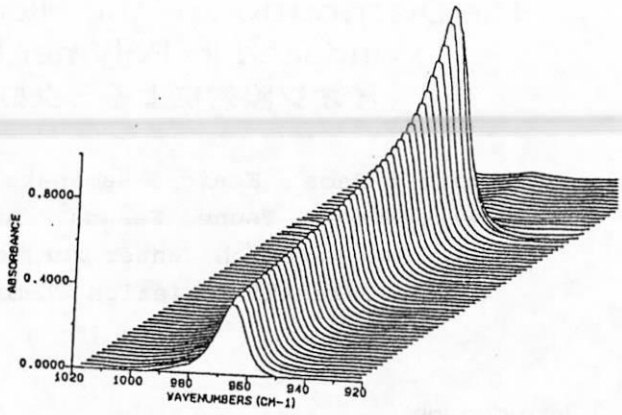


Fig.1. Depth profile of the IR spectrum due to trans-vinylene groups (964 cm^{-1}) induced in LDPE irradiated by 220MeV $^{12}C^{5+}$.

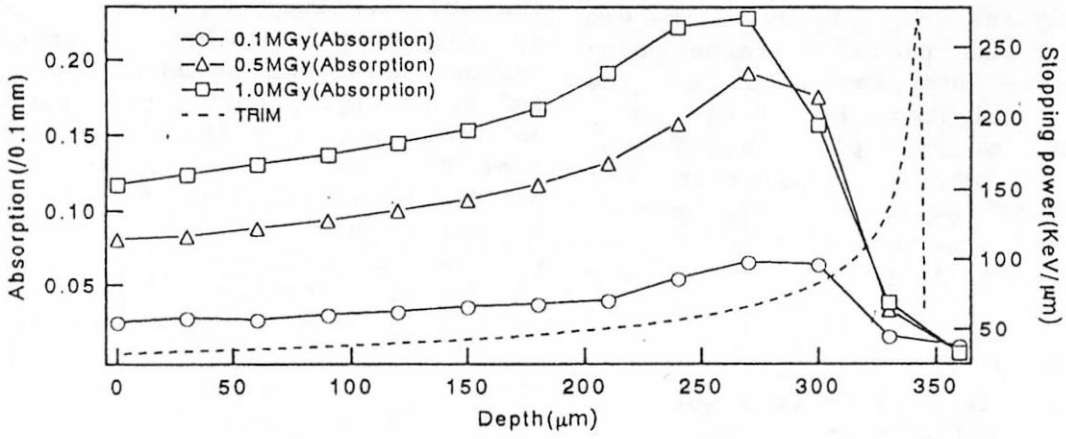


Fig.2. Depth profile of the IR spectrum due to trans-vinylene groups and the stopping power calculated by TRIM code. The sample was irradiated to various doses estimated at the surface of the slab by 20MeV $^{4}He^{2+}$.

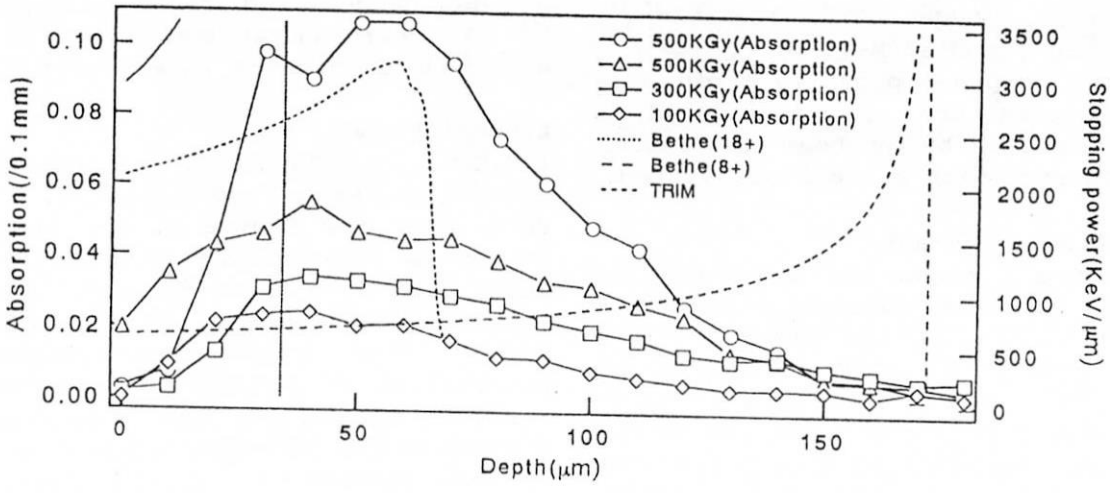


Fig.3. Depth profile of the IR spectrum due to trans-vinylene groups and the stopping power calculated by TRIM code and Bethe formula. The sample was irradiated to various doses estimated at the surface of the slab by 175MeV $^{40}Ar^{8+}$.

Decay Spectroscopy of Short-Lived Neutron Deficient Isotopes
短寿命中性子欠損核の崩壊に関する研究

M. Asai[1], Y. Kojima[2], A. Osa[3], M. Koizumi[3], T. Sekine[3],
M. shibata[2], H. Yamamoto[2] and K. Kawade[2]
[1]Department of Nuclear Engineering, Nagoya University,
[2]Department of Energy Engineering and Science, Nagoya University,
[3]Department of Radioisotopes, JAERI, 1233 Watanuki, Takasaki,

1. Introduction

The Xe-Ba-Ce nuclei around the A=130 region are of interest in connection with various collective properties such as γ-softness or triaxiality. In the even-even Xe nuclei, detailed band structures in low-energy low-spin states have been established. For the even-even Ba and Ce nuclei, however, for which only the ground state band, the quasi-γ-band and several "K=0" band states have been established, more additional collective bands in low-lying states are needed.

A five-HPGe detector system for γ-γ angular correlation measurements has been constructed to study short lived neutron deficient isotopes produced by TIARA-ISOL.

2. Experimental

To improve measuring efficiency, detector endcaps are designed tapered to shorten source-to-detector distance down to 60mm, and a detector configuration is determined to be obtained 10 angles which are 90, 100, 110, 120, 130, 130, 140, 150, 160 and 170° . Schematic description of the five-HPGe detectors and angles are shown in Fig. 1. The performance of the system was studied with a ^{152}Eu source.

In the present work, the low-spin states in ^{126}Ba populated via the β-decay of ^{126}La have been investigated by means of a γ-γ angular correlation measurement, using a five-HPGe detector system at the TIARA on-line isotope separator. The ^{126}La radioactivities were produced by the reaction ^{94}Mo(^{36}Ar, 3pn) at a beam energy of 195 MeV. Reaction products were mass-separated and collected on a movable tape. At the measuring port, five HPGe detectors were placed in a fixed configuration so that nine different correlation angles could be obtained at the same time.

3. Results and Discussion

The γ-γ correlations of cascades in ^{152}Sm and ^{152}Gd were measured. The results are given in Fig. 2. Results of angular correlations for γ-γ cascades from ^{152}Eu decay are listed in table 1 together with the previous results. All our results are consistent with the previous ones within the experimental uncertainties.

From the results of the γ-γ angular correlations, the 0_2^+ state at 984 keV(See Fig. 3), which was reported by Siems et al., the 0_3^+ state at 2030 keV and the new 2^+ and 4^+ states were identified for positive parity states. Besides, a 1^+ or 3^+ state was found at 1936 keV, which is candidate for the mixed-symmetry state, predicted in the proton-neutron interacting boson model (IBM-2).

We have shown that five-HPGe detector system operating at fixed angles can be used for γ-γ angular correlation studies. The system has already been used for cascades in ^{126}Ba.

4. Publications

1)T. Sekine, A. Osa, M. Koizumi, S. Ichikawa, M. Asai, H. Yamamoto and K. Kawade: "Decay of the new isotope ^{127}Pr", Z. Phys. 143-146 (1994)
2)A. Osa, M. Asai, M. Koizumi, T. Sekine, S. Ichikawa, Y. Kojima, H. Yamamoto, and K. Kawade: "β^+ decay of unstable praseodymium isotopes: ^{127}Pr, ^{126}Pr and the new isotope ^{125}Pr", Int. Symp. on Phys. of Unstable Nucl. Niigata, Oct. 31-Nov. 3, (1994)

Facilities and Instruments
TIARA-ISOL

Research Field
β, γ Spectroscopy

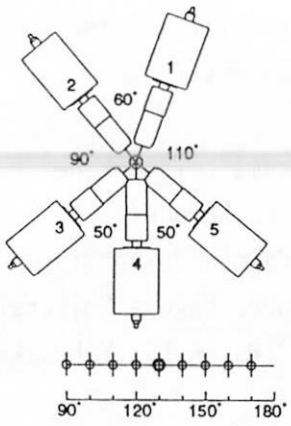


Fig. 1. The configuration of five-HPGe detectors. The obtained angles correspond to each detector pair are plotted between 90° and 180° . Their angles are 90, 100, 110, 120, 130, 130, 140, 150, 160, 170° , respectively.

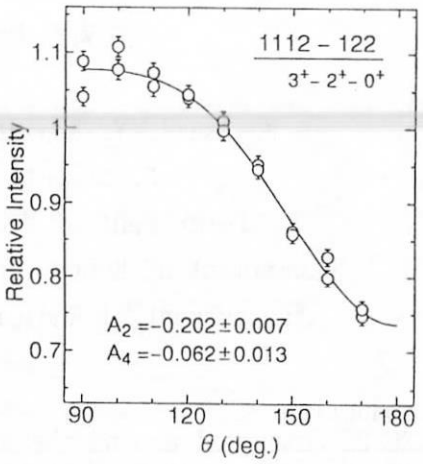


Fig. 2. Results of the $\gamma-\gamma$ angular correlation measurements, normalized with X-ray counts.

Table 1. Results of γ - γ angular correlations from ^{152}Eu decay

Cascade [keV]		Present work	Wolf et al.	Yamada et al.
245-122	A_2	0.069±0.005	0.090±0.018	0.088±0.010
4^+-2^+-0^+	A_4	0.008±0.010	-0.012±0.015	-0.004±0.020
964-122	A_2	-0.012±0.007	-0.02±0.02	-0.014±0.010
2^+-2^+-0^+	A_4	0.260±0.012	0.340±0.054	0.299±0.022
1112-122	A_2	-0.202±0.007	-0.239±0.030	-0.233±0.010
3^+-2^+-0^+	A_4	-0.062±0.013	-0.070±0.065	-0.100±0.022
1408-122	A_2	0.179±0.006	0.172±0.031	0.205±0.010
2^--2^+-0^+	A_4	0.001±0.010	0.018±0.028	0.013±0.020
411-344	A_2	0.103±0.011	0.104±0.009	0.107±0.014
4^+-2^+-0^+	A_4	0.016±0.020	0.015±0.013	0.01±0.02
779-344	A_2	-0.069±0.005	-0.070±0.005	-0.066±0.006
3^+-2^+-0^+	A_4	-0.002±0.009	0.002±0.007	-0.004±0.009

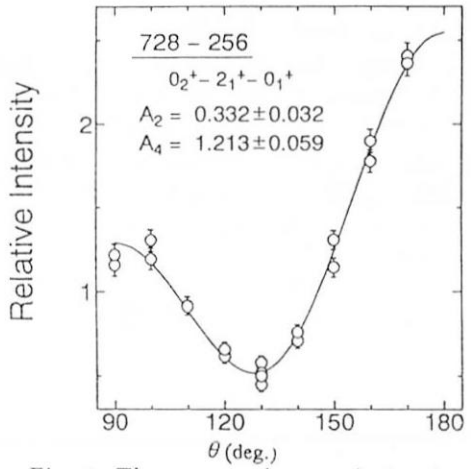


Fig. 3. The γ-γ angular correlation for the 728-256 keV cascade in ^{126}Ba.

ISOLを用いた短寿命アイソトープ研究のためのレーザーイオン源の開発

Development of a Laser Ion Source for the Study of Short-lived Radioisotopes Using TIARA-ISOL

T.Horiguchi, M.Koizumi[2], T.Sekine[2], A.Osa[2], M.Asai[3]
Faculty of Science, Hiroshima University
Department of Radioisotopes, Takasaki, JAERI[2]
Faculty of Engineering, Nagoya University[3]

1. Introduction

The study of nuclei far from the β-stability line have been performed by using ISOL (Isotope Separator On-Line), which is an apparatus for rapidly mass-separating nuclear reaction products. In TIARA-ISOL, nuclear spectroscopic studies of neutron-deficient radioisotopes: Pr, Ce, La, Ba etc., of which half-lives are of the order of second, are now in progress.

It is very important to increase the ionization efficiency of ISOL ion source especially for separating isotopes having smaller production cross section. Moreover, contaminations of isobars are sometimes inevitable and have large contribution of background for usual ion-sources. To overcome these problems, we are now developing a new type of ion source, that is, a laser ion source. This is based on the principle of laser resonance ionization of neutral atoms. If the laser system has enough power and high repetition rate, it is expected to increase the ionization efficiency and to greatly suppress the background of measurement.

2. Development of a laser ion source

In 1993 fisical year, we examined the appropriate laser system for the resonance ionization spectroscopy (RIS) scheme and designed several target-ion source chambers. As a resullt, we installed a laser system consisting of two dye lasers (Lambda Physik FL2001) pumped with a Nd:YAG laser (70 mJ output power at 532 nm, 50 Hz repetition rate).

In 1994 fisical year, a new off-line test apparatus was constructed, in which an atomic-beam oven, a set of einzel lens system for laser-ionized atoms, a TOF mass-analysis system and an ion detector were installed. The whole experimental setup is shown in Fig.1. The purpose of this system is to perform the preliminary study of RIS and the fundamental test of a laser ion source. The wavelengths of the two dye lasers are controlled by a personal computer through GP-IB interface and monitored by a wave meter and a laser galvatron.

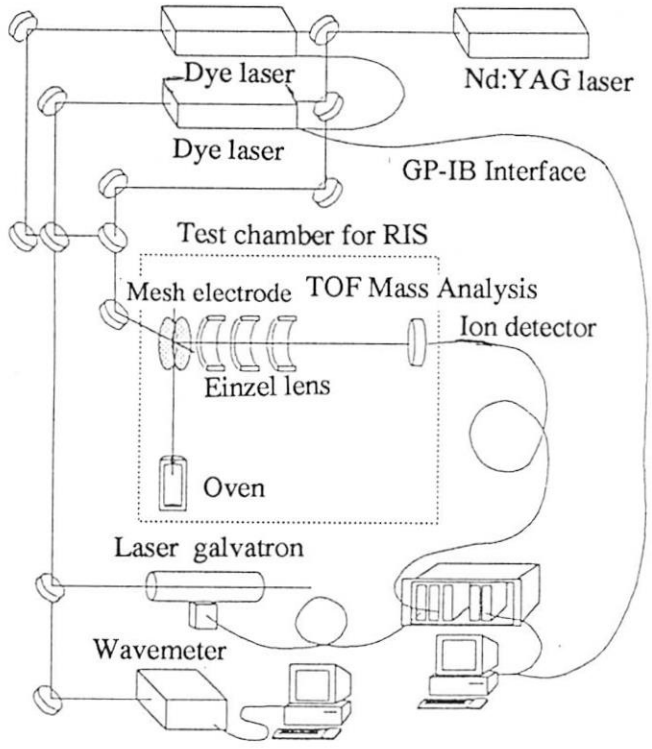


Fig. 1 Test apparatus for RIS

3. Test Experiment

Using this experimental setup, we performed at first the test experiment of resonance ionization spectroscopy (RIS) of neutral Na atoms. The reasons of choosing this alkali element are as follows; it has rather low melting point and is easy to vaporize. In addition, it has very low ionization potential and is easy to ionize. Our RIS scheme of Na atoms is shown in Fig.2.

Facilities and Instruments
TIARA-AVF Cyclotron, TIARA-ISOL, Lasers

Research field
Nuclear Physics, Nuclear Chemistry

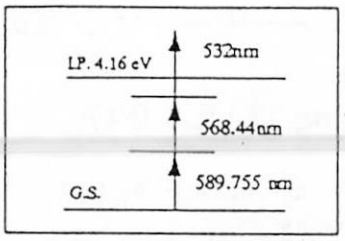


Fig. 2 Partial energy level diagram of Na for RIS

As shown in Fig.2, the wavelength of one dye laser for the first step is tuned to the D1-transition. At the second step, another dye laser is tuned to intermediate level and Na atom is finally ionized at the third step by the partially splitted light from Nd:YAG laser. Ionized Na atoms are accelerated to several kV, and after flighting about 1 m distance ions are counted with an ion detector.

The laser power dependence of ionization signal is shown in Fig.3. In the each step of the figure, both the laser power and the ion yield are normalized to its maximum. As can be seen in the figure, ion yields are almost saturated in the first and second steps in this measurement. However, yields are not saturated in the third step and this reason may be that the transition goes to continuous state at the third step.

4. Forthcoming Reseach

In the present study, we succeeded in observing the RIS signals of Na atoms. However, there is one problem to solve, that is, the yield of Na ions does not reach to it's saturation at the third step and the efficiency of ionization is not enough. To resolve this problem, it is needed to introduce one more tunable dye laser and to resonantly excite the atom from it's intermediate state to a Rydberg or an autoionizing state at the third step.

Furthermore, to apply this RIS scheme to a laser ion source and to obtain higher ionization efficiency, it is needed to increase the repetition rate and the average output power of pumping pulse laser. For this purpose, we plan to introduce an excimer laser or a cupper-vapor laser with a repetition rate higher than several kHz and an average power more than 40 W. In future, it is needed to expand the RIS study for various elements and to design more efficient laser ion source.

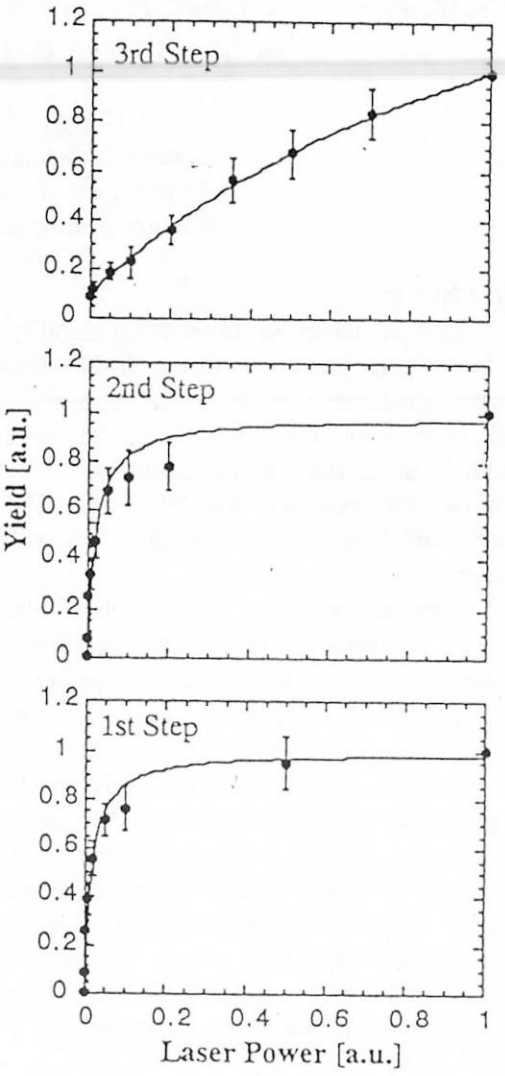


Fig. 3 Laser power dependence of Na-ion signal

4. Publications

1) M. Koizumi, T. Sekine, A. Osa and T. Horiguchi, "Developement of a laser ion source for the TIARA-ISOL", Proceedings of the 6th International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research, JAERI-CONF 95-005, Vol.2, 358-367 (1994).

Determination of the Change of the Nuclear Charge Radius in the 81 keV Transition of ^{133}Cs Using ^{133}Xe-Implanted Sources

RIインプランテーションによる有効核半径の研究

H.Muramatsu[1], H.Ito[1], M.Misawa[1], T.Miura[2], M.Koizumi[3], A.Osa[3], T.Sekine[3], M.Yanaga[4], Y.Fujita[5], K.Endo[6], H.Nakahara[7], M.Fujioka[8]

[1]Faculty of Education, Shinshu University
[2]National Laboratory for High Energy Physics
[3]Department of Radioisotopes, JAERI
[4]Jikei University School of Medicine
[5]Institute for Nuclear Study, University of Tokyo
[6]Showa College of Pharmaceutical Sciences
[7]Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University
[8]CYRIC, Tohoku University

1. Introduction

^{133}Cs is the only Mössbauer nuclide of alkali metals which both the Mössbauer effect and the internal conversion electrons can be measured in the same transition. Therefore, it is an invaluable probe for elucidation of the nature of chemical bindings of highly ionic compounds. The Mössbauer isomer shift(δ) expressed as a product of an atomic quantity, the difference of electron density at the nucleus$\Delta\rho(0)$, and a nuclear quantity, the change of nuclear charge radius $\Delta R/R$. Thus, an exact knowledge of $\Delta R/R$ is essential for a quantitative interpretation of the isomer-shift data in terms of a change in the electron density.

The value of $\Delta R/R$ for the 81 keV transition of ^{133}Cs has been proposed by several authors in the theoretical or Mössbauer-measurement approaches[1-4]. However, its magnitude is still in controversy; the proposed value ranges from 0.15×10^{-4} to 2×10^{-4}. These determinations except for the nuclear-theory calculation[1], however, are based mainly on the Mössbauer measurement and the hypothetically defined cesium configurations. In this report, the preliminary result for the determination of the $\Delta R/R$ value in ^{133}Cs by using the conversion method[5,6] is described.

2. Experimental

The source sample in this work was prepared by the implantation of ^{133}Xe($T_{1/2}$=5.25 d), which decays to the Mössbauer level of ^{133}Cs. Radioactive ^{133}Xe gas was purchased from LMRI(France) with a carrier gas of 3 cm^3 natural xenon. Ion-implantation of ^{133}Xe was carried out at a terminal voltage of 20 kV at room temperature by means of an electromagnetic isotope separator of JAERI (located at Takasaki). As host materials, a Zn foil and a Mo foil were chosen for the ion-implantation of ^{133}Xe. The ^{133}Cs Mössbauer spectra were measured while keeping both the source and absorber at liquid-helium temperature, using a single-line absorber, CsCl with 360 mg/cm^2 Cs thickness. The 81 keV γ-rays of ^{133}Cs from the implanted source were detected with a thin NaI(Tl) scintillation detector. A constant-acceleration drive with a triangular velocity shape was used at $\pm$ 4 mm/s.

The internal-conversion electron spectra of the same samples that were used in Mössbauer measurement were measured using the INS $\pi\sqrt{2}$ iron-free β-ray spectrometer having ρ=75 cm. For measurements of the internal-conversion electrons, a single-wire proportional counter(SWPC) with a multislit(49 slits, 0.5 mm slit-width) was used as a focal-plane detector. In order to reduce counter background by using a position-coincidence technique, the same type of SWPC was placed just behind the main counter. The sample source was covered with an aluminum slit for defining the source dimensions to 0.5 x 20 mm^2. A momentum range of about 4% could be measured simultaneously.

3. Results

Fig.1 shows a typical Mössbauer spectrum for the Mo source. The spectra were analyzed by a least-squares method. The Mössbauer spectrum of the Zn sample could be fitted with

---

Facilities and Instruments
TIARA-ISOL, Mössbauer Spectrometer

Research field
Nuclear Chemistry

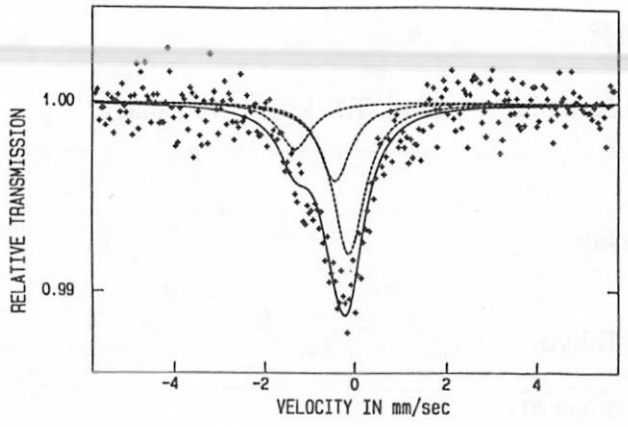


Fig. 1. Mössbauer spectrum of ^{133}Xe implanted into Mo. Source and absorber were at 4.2K.

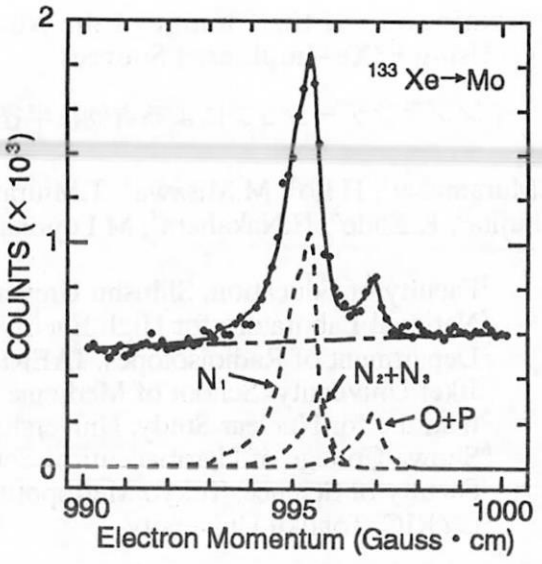


Fig. 2. The N– and O+P–conversion lines of the 81 keV transition in ^{133}Cs.

a doublet having a small quadrupole splitting; the isomer shift was deduced to be −0.16 mm/s, although the absorption intensity was very small. For the Mo sample, however, the spectrum indicated that there is more than one absorption peak, i.e. the radioactive atoms were introduced by implantation into more than one site. Therefore, the averaged isomer shift ($\bar{\delta}$) of the source sample was estimated to be −0.02 mm/s by using recoilless fractions for different sites and the site–population of the implanted atoms.

Fig.2 shows a typical conversion–electron spectrum in the region of the N– and O+P–lines of the 81 keV transition in ^{133}Cs. The momentum resolution was 0.05%, though the spectrometer resolution was set at 0.03% momentum resolution. The conversion spectra were analyzed by a least–squares fitting using the computer code ACSEMP[7]. In the M, N, O and P shells, not all the subshells were completely resolved under the present experimental conditions.

Since the valence–shell conversion can not be separately measured, the following analytical method was used for the derivation of $\Delta R/R$ using the proportionality of the conversion coefficient to the electron density[8]. If the ratio of the outer–shell electron density including the valence and next–inner shell electrons to the 4s–electron density, $\rho_{o.s.}(0)/\rho_{4s}(0)$, is equated with $(\alpha_O+\alpha_P)/\alpha_{N1}$, the equation for the isomer shift can be written as

$$\delta=(4/5)\pi Ze^2R^2(\Delta R/R)\rho_{4s}(0)_{theor.}\Delta[(\alpha_O+\alpha_P)/\alpha_{N1}].$$

The ratio $(\alpha_O+\alpha_P)/\alpha_{N1}$ obtained from conversion measurements was found to change from 0.216(17) for the Mo sample to 0.227(25) for the Zn sample. Using the relativistic value of $\rho_{4s}(0)_{theor.}$=1344.7 a.u.[9] and $R=1.2xA^{1/3}$ fm, a tentative value, $\Delta R/R \simeq +0.5x10^{-4}$ was deduced from the correlation between $\bar{\delta}$ and $(\alpha_O+\alpha_P)/\alpha_{N1}$.

References

[1] R.A.Uher and R.A.Sorensen, Nucl. Phys. **86**(1966)1
[2] G.P.Perlow, A.J.F.Boyle, J.H.Mershall and S.L.Ruby, Phys. Lett. **17**(1965)219
[3] A.J.F.Boyle and G.J.Perlow, Phys. Rev. **149**(1966)165
[4] W.Henning, D.Q.Quitmann, E.Steichele, S.Hüfner and P.Kienle, Z. Physik, **209**(1968)33
[5] H.Muramatsu, T.Miura, H.Nakahara, M.Fujioka, E.Tanaka and A.Hashizume, Hyp. Int.**15/16**(1983)269; **20**(1984)305
[6] T.Miura, Y.Hatsukawa, M.Yanaga, K.Endo, H.Nakahara, M.Fujioka, E.Tanaka and A.Hashizume, Hyp. Int.**28**(1986)857 ; **30**(1986)371
[7] M.Fujioka and M.Takashima, J.Phys.**40**(1979)C2,32
[8] I.M.Band, L.A.Sliv and M.B.Trzhakovskaya, Nucl. Phys. **A156**(1970)170
[9] I.M.Band and V.I.Fomichev, Atom. Data and Nucl. Data Tables, **23**(1979)295

重イオン反跳粒子検出法による軽元素分析法の高度化
—^{12}CイオンビームによるHおよびHe濃度分布の同時測定—

Development of Elastic Recoil Detection Analysis Using Heavy Ions.
—H and He Depth Profiling by means of ERDA Technique Using ^{12}C ions.—

東北大・金研　永田 晋二、蓮沼 俊勝
高広 克己、山口 貞衛
原研・高崎研　山本 春也、ゴッペルト・ランガー
青木　康、竹下 英文、楢本　洋

はじめに

固体内の水素とヘリウムの相互作用の研究への応用を目的として、水素とヘリウムを同時に定量することができるイオンビーム分析法の開発を行っている。固体内における深さ方向の水素の濃度分布測定に多く用いられている方法の一つに^{4}Heビームを用いる反跳粒子検出法(1)がある。解析ビームとして^{4}Heビームの代わりに^{12}Cビームを用いることにより、ヘリウムの深さ分布の測定が可能となるだけでなく、水素の濃度分布測定においても深さ分解能の向上も期待される。^{12}Cイオンによるヘリウムの反跳断面積は、核弾性散乱のデータから判断するに、ラザフォード散乱則による解析が可能である。しかし、軽水素の断面積には核弾性散乱の寄与が予想される。本研究は^{12}Cイオンビームによる反跳粒子検出法の深さ分解能を評価し、この測定法の最適化を図ることを目的とする。

実験

軽水素を1.5 at.%含む2.1 μm厚のTi薄膜にタンデム加速器により^{12}Cビームを入射し、透過型実験配置において、Ti 薄膜内の軽水素とヘリウムの深さ方向の濃度分布を分離して測定することのできる実験条件を求めた。解析ビーム入射角：10° 検出角度：10° の場合、加速エネルギーが 4.5MeVで、両者の濃度分布を完全に分離して測定することができた。また、散乱^{12}Cイオンを除去するための吸収膜は2 μm厚のAlが最適であった。

結果

図1は軽水素を1.5 at%含む2.1 μm厚のTi薄膜に10 keV のHeビームを照射しながら同時に^{12}C解析ビームを入射することにより得られた反跳粒子のエネルギースペクトルである。図1において、710ch近傍のピークは反跳Heであり、420ch以下のスペクトルは反跳軽水素に対応する。Heピークの強度はヘリウムイオンの注入量と共に増加している。また、ヘリウムイオンの注入によってヘリウムの投影飛程近傍の軽水素濃度が若干増加することが見出された。このように、軽水素とヘリウムの濃度分布は完全に分離して測定され、^{12}Cイオンビームの反跳粒子検出法が固体内の水素とヘリウムの相互作用の研究に極めて有用であることを示している。図2に、Ti薄膜内のヘリウム捕捉量の注入量依存性を示す。ヘリウム捕捉量は注入量にほぼ比例して増加している。イオン注入されたHe捕捉率はターゲットの種類により著しく異なることが報告されている(2)。各種材料においてヘリウムの捕捉特性を測定することは核融合炉材料工学において重要である。今後、各種材料において、イオン注入されたヘリウムの捕捉特性を測定する予定である。

Facilities and Instruments
3MV Tandem (Takasaki Estab.)

Reseach Field
Ion Beam Analysis

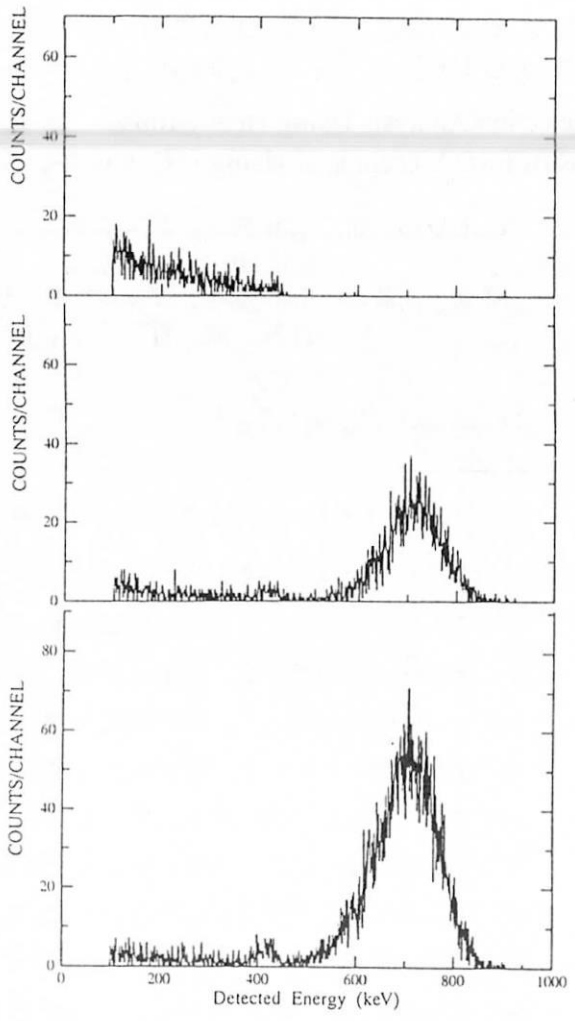


図1　Heイオン照射下のTi$H_{0.01}$薄膜より得た反跳粒子スペクトル.

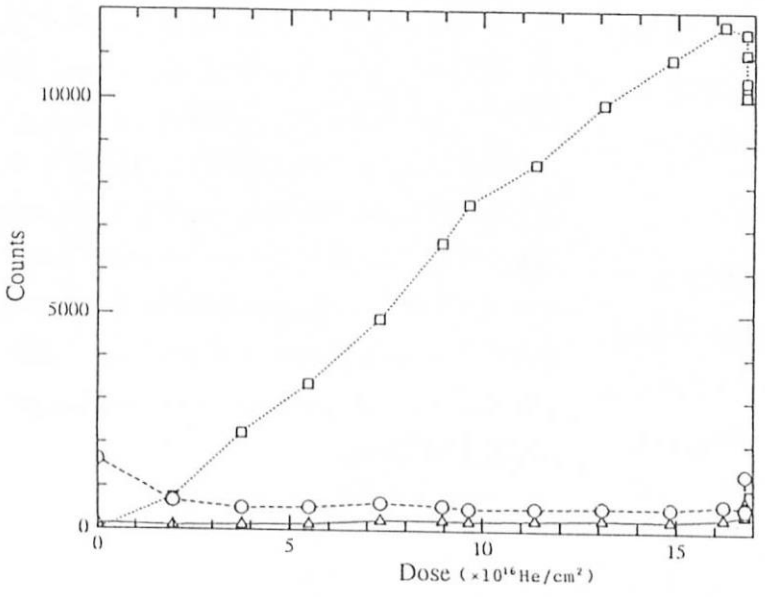


図2
Ti薄膜に注入された10 keVHeイオンの捕捉量の注入量依存性.

参考文献

(1) S. Nagata, S. Yamaguchi, Y. Fujino, Y. Hori, N. Sugiyama and K. Kamada, Nucl. Instr. Meth., B6(1985) 533-537.

(2) S. Yamaguchi, K. Ozawa, Y. Nakai and Y. Sugizaki, JAERI M 82-116(1982) p.1-73.

In-Situ RBS分析による固・液界面における原子の吸・脱着過程の研究

Studies on the Processes of Atomic Adsorption and Desorption at the Solid-Liquid Interface by In-situ RBS Technique

K.Morita[1], J.Yuhara[1], R.Ishigami[1], B.Tsuchiya[1], S.Yamamoto[2],
P. Goppelt-Langer[2], Y.Aoki[2], H.Takeshita[2], H.Naramoto[2], and K.Saitoh[3]
[1]Dept.Cryst.Sci., Nagoya University,
[2]Takasaki Establishment, JAERI,
[3]National Indust. Res. Institute, Nagoya.

The aim of this study is to develop the experimental system for measuring, by in-situ RBS technique, the depth distribution of heavy impurity atoms adsorbed at the inner surface of a thin film wall of a liquid container, which are dilutely dissolved in a liquid container, which are dilutely dissolved in a liquid specimen, and for determining the rate constants of their adsorption and desorption at the solid-liquid interface. In order to achieve the aim of this study, it is necessary to prepare a stable thin film specimen which can isolate the vacuum system for the RBS measurement from the impurity-dissolved liquid. Moreover, it is necessary to determine the energy range of probing He^+ ion beam enabling the detection of adsorbed species which depends on their mass and thickness of the thin film wall.

In this report, we describe the method to prepare the thin wall window of the silicon film with a SiO_2 surface layer and the performance of the silicon window of a liquid container, in which Xe gas of one atmosphere is enclosed, against the bombardment of 9MeV He^+ ion beam for the RBS measurement.

The thin silicon window was fabricated using preferentially slow etching of heavily B-implanted silicon. A silicon wafer of 0.2mm in thickness and 10mm in diameter was implanted with 4MeV B^+ ions, of which the projected range is 5.5μm and hereafter was annealed for an hour at 950°C in order to reduce the radiation damage introduced by the B implantation and to produce the SiO_2 layer at the surface. The unimplanted and unmasked surface of 3mm in diameter was etched. The silicon wafer was used for the thin wall window of the liquid container, which is shown schematically in Fig.1 The container was made of stainless steel and aluminum.

For testing the tolerable strength of the thin silicon window against the pressure difference of one atmosphere under irradiation of the probing He^+ ion beam, the container was placed in a conventional UHV chamber which is connected to a beam line of 3MeV Tandem accelerator in the TIARA facilities. When the Xe gas of one atmosphere was enclosed in the chamber, no leakage of Xe gas was detected. The thin silicon window was irradiated with a 9MeV He^{++} ion beam of 0.6mm in diameter at an ion flux of $1.9 \times 10^{13}/cm^2 s$ in perpendicular to the surface. He ions backscattered from the silicon window were detected with an annular-type silicon surface barrier detector. A typical RBS spectrum of 9MeV He^{++} ions from the thin silicon window is shown in Fig.2. It is clearly seen from Fig.2 that a broad peak between the channel numbers 550 and 680 represents the backscattering from Xe atoms and large three peaks represent that from the silicon window.

Facilities and Instruments
TIARA Tandem accelerator Baby-BAS

Reseach field
Ion Beam Surface Layer Analysis

The scattering from the Al backplate appears at low energies of a small peak at the channel number of 275. The thickness of the Xe gas target, estimated from the broad Xe peak on the assumption that the Xe gas pressure is one atmosphere, was 4.5mm, which is very consistent with the real measure from the back surface of the thin silicon window to the surface of the Al backplate. Therefore, the Xe gas pressure was concluded to be kept at one atmosphere. The thin silicon window was continuously irradiated with 9MeV He^{++} ions up to $3.1 \times 10^{17}/cm^2$. The RBS energy spectrum obtained after the irradiation was the same as the first one in Fig.2, which indicates that the thin silicon window is tolerable against such a heavy irradiation under the pressure difference of one atmosphere. Further testing of the container filled with water is planed in the next experiment.

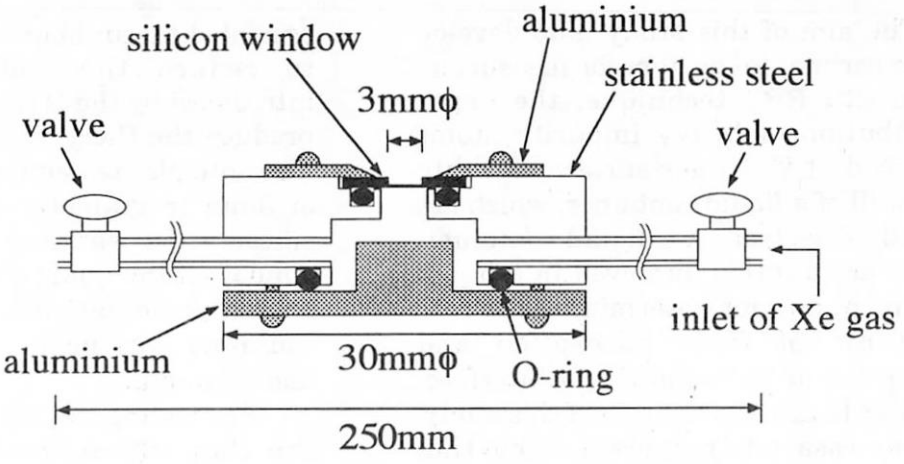


Fig.1 A schematic drawing of a liquid container in which Xe gas of one atmosphere was enclosed for testing.

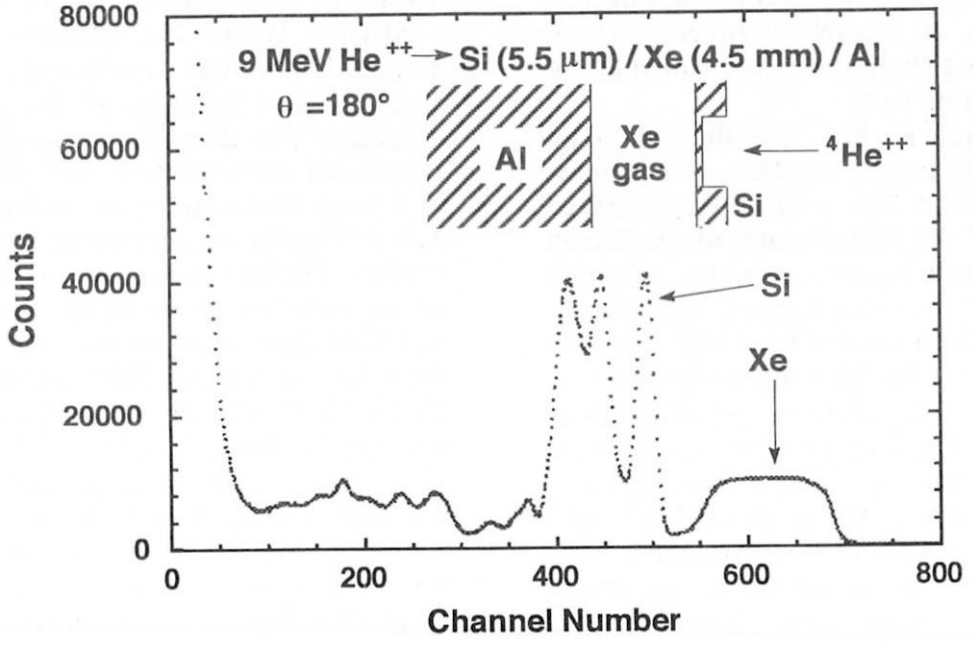


Fig.2 A RBS energy spectrum of 9 MeV He^{++} ion beam from a container filled with Xe gas of one atmosphere.

Formation Process of Defect Clusters in $MgAl_2O_4$ under Displacive and Ioning Irradiation

電子励起および格子励起同時照射下における $MgAl_2O_4$ 中の欠陥集合体形成過程

Chiken Kinoshita[1], Kazuhiro Yasuda[1], Yoshiaki Watanuki[1], Hiroaki Abe[2] and Hiroshi Naramoto[2]

[1] Department of Nuclear Engineering, Kyushu University, Fukuoka 812-81, Japan
[2] Department of Materials Development, Japan Atomic Energy Research Institute-Takasaki, Takasaki 370-12, Japan

1. Introduction

Ionizing irradiation has been believed to play an important role for the clustering of point defects in ionic crystals, because of changes in the nature of point defects, such as their charge states and mobilities. Zinkle [1] recently reported that few dislocation loops were formed in ionic crystals such as $MgAl_2O_4$ under high energy ion irradiation where the ratio of electronic and nuclear stopping powers (S_e/S_n) was higher than 10 and pointed out the importance of the parameter of S_e/S_n for the clustering of point defects in ionic crystals. Kinoshita *et al.*[2], on the other hand, observed no suppressive formation of defect clusters in $MgAl_2O_4$ under concurrent irradiation with 30keV ions and 1MeV electrons where the value of S_e/S_n was much higher than Zinkle's criterion. The purpose of the present study is to make clear the difference between Zinkle's and Kinoshita's results and the effect of ionization under displacive and ionizing irradiation for the formation process of defect clusters in $MgAl_2O_4$.

2. Experimental

Disks of $MgAl_2O_4$ were thinned by ion-milling with 6 keV Ar^+ ions and annealed in air to remove defect clusters and Ar atoms induced by the ion-milling. The specimens were subjected to concurrent irradiation at temperatures from 870 to 1070K with a homogeneous ion beam and a focused electron beam in a transmission electron microscope combined with two ion accelerators in Takasaki Ion Accelerators for Advanced Radiation Application (TIARA) at Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI). Projectile particles were H^+, He^+, O^+

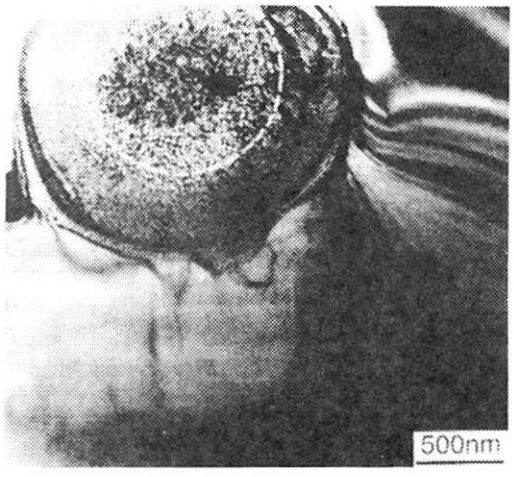


Fig. 1 Microstructure in $MgAl_2O_4$ irradiated at 870K with 300keV He^+ ions and 200 keV electrons. The inside and the outside of the broken circle were subjected to concurrent irradiation with ions and electrons and to irradiation solely with ions, respectively.

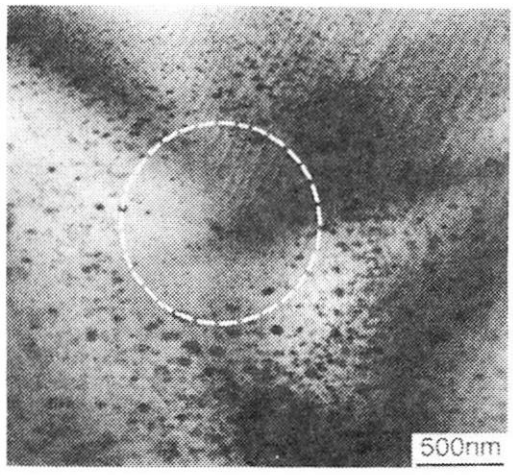


Fig. 2 Same as in fig. 1, but for $MgAl_2O_4$ irradiated with 300keV O^+ ions and 200 keV electrons.

Faclities and instruments
TEM-accelerators facility (Takasaki Estab.)

Research Field
Radiation Damage

and Ar^+ ions with energy of 300keV and electrons with energy of 200keV to provide a wide range of S_e/S_n. Some of the annealed disk specimens were also irradiated with 100 to 400keV electrons at 300 to 800K.

3. Results and Discussion

Fig. 1 is one of typical examples of bright-field images showing microstructural evolution in $MgAl_2O_4$ irradiated at 870 K with 300 keV He^+ ions and 200 keV electrons. The inside of the broken circle was subjected to concurrent irradiation with a focused electron beam and a homogeneous ion beam, and the outside of it was irradiated with only ions. Voids show up their contrasts both inside (S_e/S_n=720) and outside (S_e/S_n=150) the electron beam, and the size of voids inside the beam is much larger than that of the outside. Another example on microstructural evolution is shown in fig.2 for the concurrent irradiation with 300keV O^+ ions and 200keV electrons. In this case, dislocation loops were formed instead of voids shown in fig. 1, although the formation of loops was suppressed inside(S_e/S_n=6) the electron beam comparing with that of the outside(S_e/S_n=140). Similar concurrent irradiation was performed with Ar^+ or H^+ ions. Summarizing the results of the present work and those published by Zinkle and Kinoshita *et al.*, one can realize that dislocation loops are formed in the regions where the values of S_e/S_n are higher than the Zinkle's criterion (S_e/S_n=10) and that voids are preferentially formed in the regions with relatively higher values of S_e/S_n.

The annealed specimens of $MgAl_2O_4$ were also irradiated solely with 200keV electrons. Fig.3 shows a typical example of bright-field micrographs at 1070K together with the relative concentration of atoms examined by the energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Large voids are seen inside the electron beam, and the relative concentration of Mg and O atoms decreases inside the electron beam. Zn atoms might be introduced in the specimen during annealing in an electronic furnace.

The results on the microstructure and the profile of atomic concentration in fig.3 suggest that Mg and Zn atoms preferentially diffuse to the outside of the electron beam through the electronic excitation or the radiation induced diffusion, because the 200keV electrons seldom produce displacements of atoms in $MgAl_2O_4$. The diffusion of cations to the outside of the electron beam causes enrichment of vacancies inside it induce to the formation of voids. Under the concurrent irradiation with ions and electrons, such cation diffusion (or enrichment of vacancies) causes the voids formation or the suppression of dislocation loops depending on the irradiation condition. The local density of energy deposition by ions, which depends on the mass of the ions, presumably affects the microstructural evolution, though the detail discussion requires further experiments.

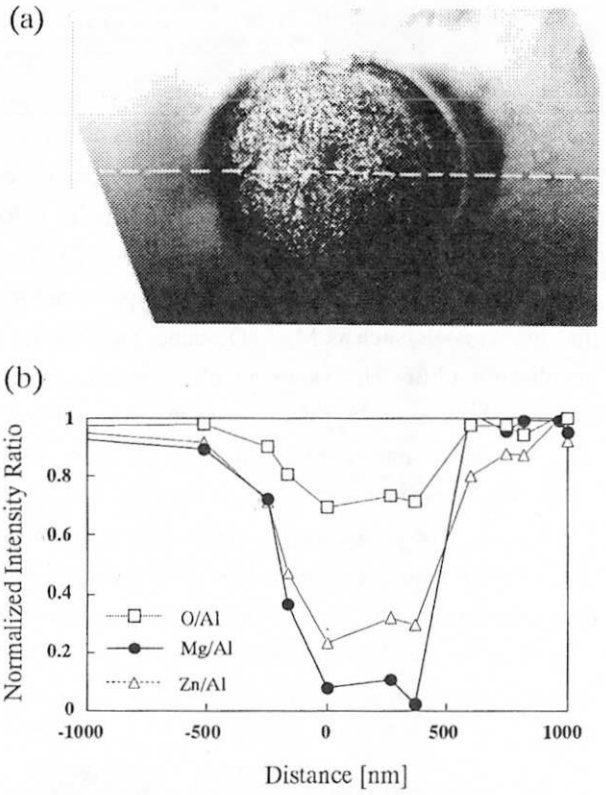


Fig. 3 Microstructure in $MgAl_2O_4$ irradiated at 1070K with 200keV electrons (a) and the relative concentration profile of atoms examined by EDX along the broken line in the micrograph (b).

4. References

[1] S.J. Zinkle, Nucl. Inst. and Meth. B**91** (1994) 235.

[2] C. Kinoshita *et al.*, J. Nucl. Mater. **219** (1995) 152.

5. Publications

[1]木下智見、" セラミックスの放射線照射効果とその特徴" 、まてりあ第33巻第11号、pp. 152-160.

[2]C. Kinoshita, H. Abe, S. Maeda and K. Fukumoto, "Effects of concurrent irradaition with ions and electrons on the formation process of defect clusters in covalent and ionic crystals", Journal of Nuclear Materials, 219, pp. 152-160.

Solid-phase Epitaxial Growth of Ge on H-terminated Si(100)

水素終端 Si(100) 上 Ge の固相エピタキシャル成長

Y. Kido[1], T. Nishimura[1], Y. Furukawa[1], T. Yasue[2], T. Koshikawa[2], P.C. Goppelt-Langer[3], S. Yamamoto[3] and H. Naramoto[3]

1. Introduction

The heterostructure of Ge/Si is a simple and elemental system for studying initial growth process of heterointerfaces and novel band structures. In addition, this system has attracted much attention in terms of the application to high-speed transistors and photodiodes with high efficiency.

In this work, we have studied the solid-phase epitaxial growth of Ge on Si(100) substrates whose surfaces are terminated with Si-hydrides and with Si-oxides. The amounts of O and H at Si surfaces were measured by ion channeling and nuclear resonance reaction of $^{1}H(^{15}N, \alpha\gamma)\ ^{12}C$, respectively. We deposited thin Ge films with thickness about 10 nm on the above surfaces ar room temperature (RT) with an electron beam evaporator and performed rapid thermal annealing (RTA) at 600, 800, 900 and 1000°C for 5 s. The surface morphology was observed by a scanning electron microscope of a field-emission type (FE-SEM) and the crystallinity and interface structures were characterized by a cross-sectional transmission electron microscope (TEM) and medium energy ion scattering (MEIS). The film quantities are compared between the samples grown on the H-terminated and oxidized surfaces.

2. Sample Preparation

The H-terminated Si(100) substrates were prepared by a chemical treatment. It consists of the following 4 steps: (1) boiling at 80°C in a solution (NH_4OH:H_2O_2: purity water for 5 to 10 min, (3) dipping into HF acid (HF:H_2O = 1:20) for 0.5 min, and (4) rinsing again with high-purity water. We repeated this procedure 3 times and finished by H_2O rinse (2) or HF dip (3). The former treatment leads to surface oxidation and the latter provides the H-terminated surfaces.

We first measured the amounts of O on the Si(100) surfaces by ion channeling with 1.5 MeV He^+ beams. It was confirmed that a thin oxide layer with thickness of 1.2 nm was formed by the process(1) and this oxide layer was completely removed off by the HF dip. The amount of H was measured by the nuclear resonance reaction $^{1}H(^{15}N, \alpha\gamma)\ ^{12}C$ at 6.4 MeV with a resonance width of 1.85 keV which gives an excellent depth resolution of about 1 nm. The amount of H terminating the Si dangling bonds was estimated to be $2.3 \pm 0.3 \times 10^{15}$ H/cm^2, corresponding to about 3 MLs. Here, we note that the amount of H for the Si-dihydride surface is 1.36×10^{15} H/cm^2. Thus the H-terminated Si(100) surface produced by the above treatment would have a complicated structure comprising various kinds of Si-hydrides with small O and F atoms.

We performed the Ge evaporation using an electron beam at RT in a high-vacuum. Then RTA was made at 600, 800 and 900°C for 5 s in Ar atmosphere with a flow rate of rate of 10 *l*/min. Here, it should be noted that the melting point of Ge is 937°C.

The surface morphology was observed by FE-SEM. The samples post-annealed at 800° C have smooth surfaces but in quality the sample grown on the H-terminated substrates exceeds that grown on the oxidized one. The

post-annealing at 800°C does not change the initial surface morphology of the as-deposited samples. After post-annealing at 900°C the surfaces are significantly roughened and have characteristic small holes. Also in this case, the H-terminated substrate gives a good surface morphology compared with the oxidized substrate. Thus the surface morphology depends upon the initial surface structure and it effectively works during the RTA treatments.

3. Crystallinity and Interdiffusion

We observed the crystallinity of the Ge/Si heterostructures by a cross section TEM, operated at 400 kV. The electron beam was incident along the [011] direction and the (111) lattice images accompanied by twins were observed for all samples. The TEM images also showed the steep interfaces, although the samples were post-annealed at high temperatures slightly below the melting point of Ge. However, a thin intermixed layer with thickness about 1-2 nm was seen for the sample grown at 900°C on the oxidized surface.

In order to quantitatively analyze the crystallinity and interdiffusion, we performed the medium energy ion scattering (MEIS) analysis. A collimated 175 keV He^+ beam was provided with a disktron accelerator at the Osaka Electro-communication university. The energies of backscattered He ions were detected with a modified electrostatic toroidal nalyzer, which gives an excellent depth resolution of about 0.5 nm.

The random and [111]-aligned MEIS spectra from Ge/Si(100) observed have revealed the followings: (1) formation of a Ge polycrystal with fine grains occurs for both samples grown on the H-terminated and oxidized Si(100), (2) The crystallinity of the Ge films is improved with increase in the annealing temperature. (3) The minimum yield, χ_m (ratio of the aligned yield to the and Ge/SiO2/Si post-annealed at 900°C are 0.4 and 0.65, respectively. In the case of a perfect crystal, the value should be reduced down to 0.02-0.03.

In order to clarify the role of H at the interface in the improvement of the Ge film quality, we measured the amount of residual H at Ge/Si by the $^1H(^{15}N, \alpha\gamma)\,^{12}C$ nuclear reaction. Fig.1 shows the γ-ray yields versus incident $^{15}N^+$ energies for the samples post-annealed at 700, 800 and 900°C together with the as-deposited one. It is clearly seen that almost H atoms still remain at the interface up to 900°C. The broad peaks from from the interfaces are caused by the energy straggling for the $^{15}N^+$ beams penetrating Ge films. The sharp peak at 6.4 MeV originates from the H atoms adsorbed on the Ge surface during exposure to atmosphere for a long time.

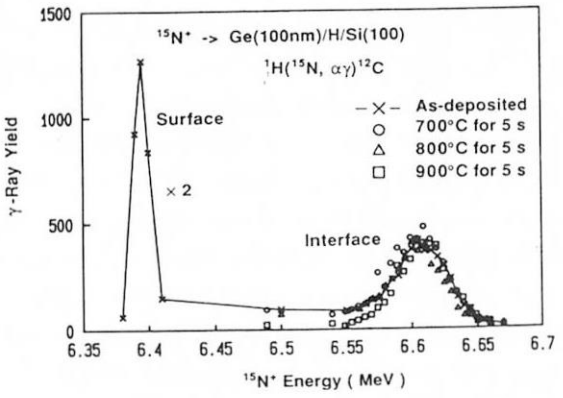


Fig.1. The -ray yields versus incident $^{15}N^+$ energies.

4. Summary

The role of H at the Ge/H/Si interface has been studied extensively in the context of the improvement of the quality of the heterostructure. The present result has revealed that a strongly stable S-hydride is formed on the Si surface by the chemical treatment and has an important role to improve the crystallinity of Ge films and to suppress the interdiffusion. The solid-phase epitaxial growth of metal/H/Si and metal/D/Si is further investigated.

L X-Ray Spectra of Fe by 0.75 MeV/u H and He Ion Impact
0.75 MeV/u H, He イオン衝撃による Fe の L X 線スペクトル

Kiyoshi Kawatsura[1], Hiroyoshi Kageyama[1], Ryohei Takahashi[1], Takaaki Awata[1], Takanori Nakae[1], Atsushi Nishihata[1], Shigeyoshi Arai[1], Yasushi Aoki[2], Shunya Yamamoto[2], Hidefumi Takeshita[2], Peter Goppelt-Langer[2], Hiroshi Naramoto[2], Tadashi Kambara[3], Masaki Oura[3], Yasuyuki Kanai[3], Yohko Awaya[3], Yuji Horino[4], Yoshiaki Mokuno[4] and Kanenaga Fujii[4]

[1]Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology (KIT),

[2]Department of Materials Development, JAERI-Takasaki,

[3]The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN),

[4]Osaka National Research Institute (ONRI), AIST.

1. Introduction

Several experiments on L X-ray spectra using crystal spectrometers have shown the phenomena of extensive multiple ionization. L X-ray lines produced by heavy ion impacts have been observed to be broadened and shifted to higher energies than the corresponding lines produced by electron and proton impacts. For heavy-ion impacts in the MeV/u range, these energy shifts have been attributed experimentally and theoretically to multiple inner-shell electron vacancies of the initial atomic configurations produced by the heavy ion-atom collisions. As L X-ray spectra contain much more transitions than K X rays, a variety of line shifting and peak broadening mechanisms can be added to the complicated L X-ray spectra.

We have reported that broad satellite peaks are observed in the high energy side of the characteristic L X-ray line in 3d transition metals (Cr, Mn, Fe and Co) by MeV N and Ne ion impacts and the $L\alpha_{1,2}$ lines are significantly shifted to the lower energy. The high energy satellites are considered to be L hypersatellite and satellite lines arising from the multiple vacancy production in the L, M, and N shells during heavy ion-atom collisions. While, the process that caused the lower energy shift in the $L\alpha_{1,2}$ X-ray line is not known. Therefore, we have measured highly resolved L X-ray spectra from the Fe target produced by 0.75 MeV/u H and He ions.

2. Experimental

The experiments with a beam of 0.75 MeV/u H^+ and He^+ ions were performed at the JAERI-TIARA accelerator facility using the 3 MV single-ended electrostatic accelerator. The ion beam (5×5 mm^2) was incident on a thick Fe target normal to the surface. The X rays emitted at a take-off angle of 45° were analyzed by a flat crystal spectrometer with a RbAP crystal (2d=2.612 nm).

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the L X-ray spectra from a thick Fe target produced by 0.75 MeV/u H^+ and He^+ ions, respectively. In order to analyze the spectra more quantitatively, least-squares fits were performed using a few pseudo-Voigt functions to represent the gross structure. The quality of the fit was excellent in the both cases. The resulting peak centroid energies for H and He impacts were same values which were 616 eV for $L\iota$, 628 eV for $L\eta$, 704.9 eV for $L\alpha_{1,2}$ and 717.7 eV for $L\beta_1$, respectively. These values are in good agreement with those of 615, 628, 705 and 718 eV given in the reference. The average widths of $L\alpha_{1,2}$ and $L\beta_1$ are 6.5 and 12 eV for both projectiles. The relative intensity, $L\beta_1/L\alpha_{1,2}$ for He ion impact is twice as large as for H ion excitation. This result suggests that multiple ionization is induced more frequently for He ion impact.

The measurement of L X-ray spectra from a Cu

Facilities and Instruments
TIARA 3 MV Single-ended Accelerator

Research Field
Ion Beam Analysis, Ion Beam Interactions with Solids

target produced by 0.75 MeV/u H^+ and He^+ ions will be performed soon at TIARA facility to compare the spectra produced by heavy ion impacts at the RILAC of RIKEN. All of these L X-ray spectra are also compared with the calculated ones by using the MC-DF method (GRASP-code). Preliminary calculation using the GRASP-code suggests that the broadening of the $L\alpha_{1,2}$ line to the lower energy is attributed to one 2p plus one 3d electron vacancy production.

4. Publications

1) H.Kageyama, K.Kawatsura, R.Takahashi, T.Awata, T.Nakae, S.Arai, T.Kambara, M.Oura, T.Papp, Y.Kanai, Y.Awaya, H.Takeshita, Y.Aoki, S.Yamamoto, P.Goppelt-Langer, H.Naramoto, Y.Horino, Y.Mokuno and K.Fujii, "L X-ray spectra of Fe and Cu by O.75 MeV/u H, He, Si and Ar ion impacts", Proc. 3rd Int. Symp. Swift Heavy Ions in Matter (Caen, France, May 15-19, 1995) and Nucl. Instrum. Methods B (in presss).

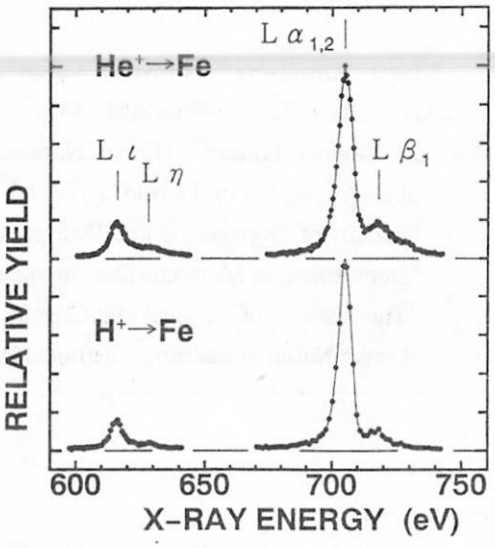


Fig.1 L X-ray spectra of Fe produced by 0.75 MeV/u H^+ and He^+ ion impacts.

Analysis of Radiation Effect in Nuclear Materials by PIXE- and RBS-Channeling

炉材料の照射効果解析へのPIXE-, RBS-チャネリング法の応用

Kiyoshi Kawatsura[1], Takanori Nakae[1], Narutoshi Shimatani[1], Takaaki Awata[1], Atsushi Nishihata[1], Ryohei Takahashi[1], Yoshihiro Nakai[1], Terushige Nomura[1], Hiroyoshi Kageyama[1], Shigeyoshi Arai[1], Yasushi Aoki[2], Shunya Yamamoto[2], Hidefumi Takeshita[2], Peter Goppelt-Langer[2], Masakazu Hosono[2], Hiroshi Naramoto[2], Yuji Horino[3], Yoshiaki Mokuno[3], Kanenaga Fujii[3], Tohru Mitamura[4], Mititaka Terasawa[4], Hitoshi Uchida[4] and Keishi Koterazawa[4].

[1]Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology (KIT),
[2]Department of Materials Development, JAERI-Takasaki,
[3]Osaka National Research Institute (ONRI), AIST,
[4] Faculty of Engineering, Himeji Institute of Technology.

1. Introduction

It is necessary that microscopic investigation and microstructural evolution are performed for single crystals of nuclear materials by using PIXE and RBS methods under channeling conditions (PIXE-C and RBS-C) to explain depth profiles of implants or impurities and transformed layers, and radiation-induced defects.

We have investigated radiation-induced effects in single crystals of type 304 austenitic stainless steel(SUS 304), and radiation-induced defects and their annealing behavior in single crystals of α-SiC(0001) and MgO(100) implanted with 1.0 MeV Ni ions by means of PIXE-C and RBS-C measurements. In this report, we describe only the result of SUS 304 irradiated with a 1.6 MeV He ion beam up to the dose of 2.5×10^{17} cm^{-2}.

2. Experimental

A single crystal of type 304 stainless steel (SUS 304) was grown by the modified Bridgman method at Himeji Institute of Technology. The quality of the single crystals has been examined at the 2 MV Van de Graaff accelerator facility at ONRI, Ikeda and at the 3 MV single-ended electrostatic accelerator facility at JAERI, Takasaki (TIARA facility). Single crystalline specimens of (100), (110) and (111) oriented SUS 304 were bombarded with 1.6 MeV He^+ ions incident 4 ° to the surface normal at room temperature.

3. Results and discussion

Fig.1 shows the dose dependence of the displacement atom ratio (DAR). The values of DAR for (110) increase linearly and reach 0.1 at a dose of 2.5×10^{17} cm^{-2}. Those for (100) and (111) increase more rapidly at the initial stage and reach 0.15 and 0.14 at the same dose, respectively. The dose dependence for (110) is fairly different from the above two orientations. We cannot conclude in this stage if this difference is associated with the specified orientation of atomic defects

Fig.2 shows a part of the PIXE spectra from the random orientations of SUS 304 single crystal with (100), (110) and (111) surfaces before and after 1.6 MeV He irradiation of 2.5×10^{17} cm^{-2}. The K X-ray yields from Cr, Fe and Ni atoms are confirmed to be equal in all six spectra. The K X-ray yields from the Si atoms increase by 20% for (110) and (110), and by 15% for (111), respectively, after He irradiation, and those from the S atoms only a few % for the (100) and (110) surfaces. This enrichment of Si and S atoms to the surface during ion irradiation is due to radiation-induced segregation (RIS). The PIXE-C method proved to be a very sensitive technique to investigate the RIS mechanism in stainless steels.

4. Publications

1) N.Shimatani, K.Kawatsura, S.Arai, T.Shiono,

Facilities and Instruments

TIARA 3 MV Tandem Accelerator

3 MV Single-ended Accelerator, 0.4 MV Ion Implanter

Research Field

Ion Beam Analysis, Functional Materials,

Radiation Damage, Ion Beam Interactions with Solids

Y.Horino, Y.Mokuno, K.Fujii, H.Takeshita, S.Yamamoto, Y.Aoki and H.Naramoto, "High energy Ni ion implantation and thermal annealing for α-SiC single crystal", Nucl. Instrum. Methods B91 (1994) 529.
2) T.Nakae, K.Kawatsura, R.Takahashi, S.Arai, T.Mitamura, M.Terasawa, H.Uchida, K.Koterazawa, Y.Horino, Y.Mokuno and K.Fujii, "Characterization of single crystal of type 304 stainless steels using RBS- and PIXE-channeling", J. Nucl. Mater. 223 (1995) 210.
3) T.Nakae, R.Takahashi, T.Nomura, Y.Nakai, H.Kageyama, N.Shimatani, T.Awata, A.Nishihata, S.Arai, K.Kawatsura, Y.Horino, Y.Mokuno, K.Fujii, Y.Aoki, H.Takeshita, S.Yamamoto, P.Goppelt-Langer, H.Naramoto, T.Mitamura, M.Terasawa, H.Uchida and K.Koterazawa, "Application of PIXE- and RBS-channeling to investigations on the characterization of single crystal stainless steel" Int. J. PIXE 4 (1995) in press.
4) K.Kawatsura, T.Nakae, R.Takahashi, Y.Nakai, S.Arai, Y.Aoki, S.Yamamoto, H.Takeshita, P.Goppelt-Langer, H.Naramoto, Y.Horino, Y.Mokuno, K.Fujii, T.Mitamura, M.Terasawa, H.Uchida and K.Koterazawa, "Analysis of radiation-induced segregation in type 304 stainless steel by PIXE and RBS channeling", Proc. 12th Int. Conf. Ion Beam Analysis (Tempe, USA, May 22-26, 1995) and Nucl. Instrum. Methods B (in press)

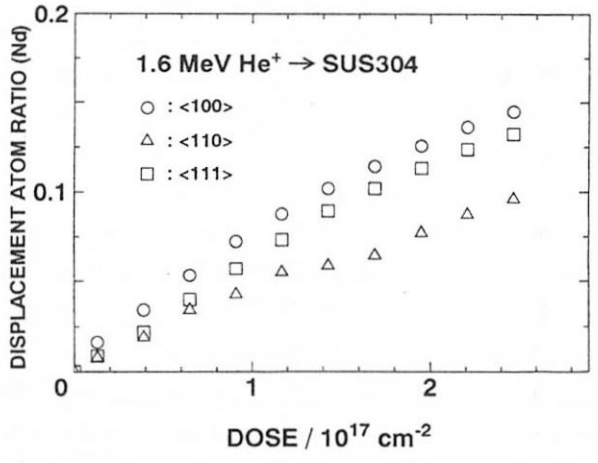


Fig.1 Dose dependence of the displacement atom ratio (DAR) along the <100>, <110> and <111> orientations in the RBS measurements for SUS 304 single crystal.

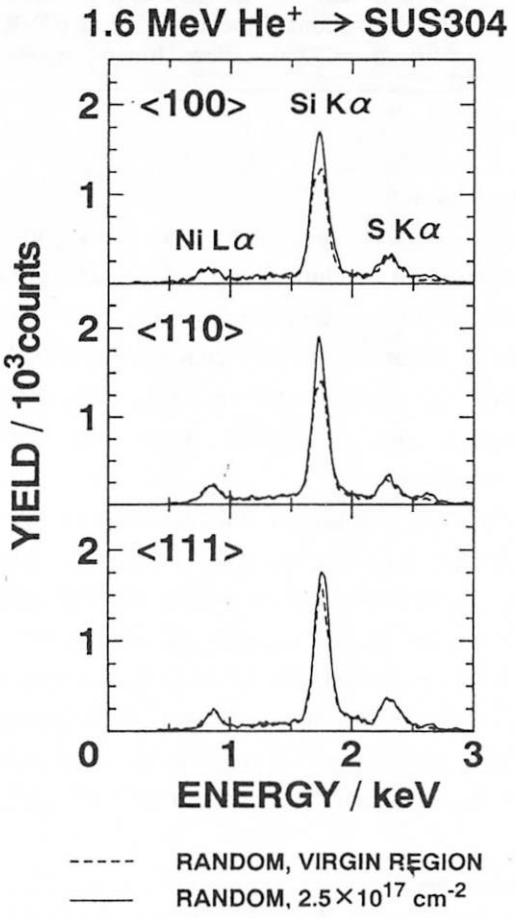


Fig.2 PIXE spectra from the random orientation of SUS 304 single crystal oriented to the (100), (110) and (111) surface before and after 2.5×10^{17} cm^{-2} He irradiation.

Charge States of Fast Heavy Ions in Glancing Collisions with Atoms in Crystals
結晶内原子との小角多重散乱における高速重イオンの荷電状態

Hiroshi Kudo, Atsushi Tanabe, Yasushi Aoki,[1] Shunya Yamamoto[1] P. Goppelt-Langer [1]
Hidefumi Takeshita,[1] and Hiroshi Naramoto[1]

Institute of Applied Physics, University of Tsukuba
Takasaki Establishment, JAERI[1]

1. Introduction

One of the important applications of ion-induced electron spectroscopy combined with channeling technique is the determination of charge states of fast ions in solids. High-energy (keV) secondary electron yield reflects the behavior of ions in the initial stage of ion channeling, i.e., the high-energy shadowing effect which is difficult to observe by other methods. In the past year, we have made a great success in the analysis method, and have successfully determined the charge states of 2.5- and 3.5-MeV/u ions ($2 \leqq Z \leqq 17$) in glancing collisions with atomic rows in Si.

2. Modified analysis of charge states

When the ion's nuclear charge is screened by captured electrons in the inner-shells, the observed electron yield is enhanced by the two processes, i.e., (i) reduced shadowing resulting from the reduced ion-atom interaction and (ii) enhanced emission of binary-encounter electrons from the clothed ions. It should be noted that the latter effect, found by several workers recently with 0-degree electron spectroscopy using gas targets, has been ignored in our previous analysis. In a modified analysis, we have successfully taken into account the above two effects.

Figure 1 shows the effective charges Z_{eff} (=ion's atomic number minus number of capture electrons) for the 2.5 MeV/u ions, obtained from the modified analysis. The results indicate that the number of bound electrons in the limit of charge equilibrium is greater than for the ions under random incidence conditions. It appears reasonable that the values of Z_{eff} are greater than Z_1 -10, i.e., the neon-like electronic core, unlike in a previous analysis.

3. Conclusions

The charge states determined by the present method are probably characteristic of the ions passing through a region of high-density electrons near the atomic rows, which have never approached experimentally nor theoretically. Similar analysis of charge states in Ge crystals is now under way to study the material dependence of the charge states.

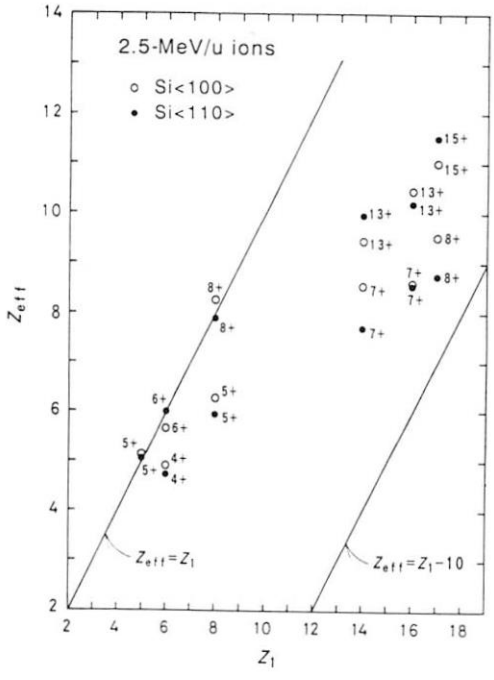


Fig. 1 Z_{eff} obtained from the analysis

4. References

1). H. Kudo, K. Shima, T.Ishihara,H.Takeshita, Y. Aoki, S. Yamamoto, and H. Naramoto, "High-energy shadowing effect and its application to atomic and solid state physics", Nucl.Instrum. & Methods, B**90** (1994) 533-536.

2). H. Kudo, T. Fukusho, T. Ishihara, H. Takeshita, Y. Aoki, S. Yamamoto, and H. Naramoto, "Charge states of fast ions in glancing collisions with aligned atoms in Si crystals", Phys. Rev. A**50** (1994) 4049-4056.

Facilities and instruments: TIARA tandem accelerator, TIARA single-ended accelerator
Research field: Ion Beam Analysis, Ion Beam Interactions with Solids