


講演発表

第1日 10月1日(月)



A会場(202号室) 1A01~1A15

B会場(302号室) 1B01~1B15

C会場(320号室) 1C01~1C15

(都立大・理) ○小林貴之、末木啓介、塚田和明、海老原充、中原弘道

はじめに

原子番号43番のテクネチウムは1937年にPerrierとSegreらにより加速器を用いて人工的に製造され、現在までに化学的・物理的性質が調べられてきた。このうち半減期などの核データはテクネチウムが地球上に存在しうるかどうかの指針になるなど地球・宇宙化学的に興味深い。今回、我々は現在までに報告されているテクネチウムの半減期等の核データの検討とテクネチウム98の製造、およびテクネチウム製造のために励起関数を求めたので現在までのデータを報告する。

テクネチウムの核データの問題点

現在までに報告されているテクネチウムの半減期のデータを表1にまとめた。この中で長半減期のものは質量数が97, 98, 99のものである。

⁹⁷TcについてはS. Katcoffが1958年に半減期を報告している²⁾。この実験では⁹⁶Ru(n, γ)⁹⁷Ruの反応系を用いて生成した⁹⁷Ruの原子数を放射能測定によって求め、次に図1に示す壊変図から^{97g}Tcの原子数を求めた。そして、EC壊変によって生成する^{97g}TcからのMoのK-X線を測って半減期を求めている。しかしこの実験では^{97m}TcのIT壊変に伴って放射されるTcのK-X線が妨害するので、彼はX線吸収端の方法でTcとMoのK-X線を分けてNaI(Tl)検出器で測定している。これには誤差がかなりあると思われ、さらに図1に示すように⁹⁷Ruから^{97m}Tcへの分岐比0.0041%についても再検討の必要があると考える。また⁹⁷Tcの質量についての報告が現在までに2例あるが^{3,4)}報告値の差が26keVもあることや、データの一部分が私信で未公表のため、再検討の余地があると考えられる。したがって⁹⁷TcのQ_{EC}=0.32MeVが変化する可能性がありこの値が小さくなれば半減期が長くなる可能性もある。

⁹⁸Tcの壊変については図2のように現在までβ崩壊しか報告されていないがEC壊変も計算するとβ崩壊と同程度の確率で壊変する可能性があり、やはり半減期が変わる可能性があると考えられる。

TABLE 1 Isotopes and Isomers of Technetium⁹⁾

Nuclide	Decay	Half-life	Nuclide	Decay	Half-life
^{90m} Tc	β ⁺ , γ	49.2s	⁹⁸ Tc	γ, β ⁻	4.2x10 ⁶ y
⁹⁰ Tc	β ⁺ , γ	8.3s	^{99m} Tc	γ, β ⁻	6.01h
^{91m} Tc	ε, β ⁺	3.3s	⁹⁹ Tc	β ⁻	2.13x10 ⁵ y
⁹¹ Tc	ε, β ⁺	3.14m	¹⁰⁰ Tc	γ, β ⁻	15.8s
⁹² Tc	ε, β ⁺	4.4m	¹⁰¹ Tc	γ, β ⁻	14.2m
^{93m} Tc	ε, γ	43m	^{102m} Tc	γ, β ⁻	4.4m
⁹³ Tc	ε, γ, β ⁺	2.73h	¹⁰² Tc	γ, β ⁻	5.3s
^{94m} Tc	γ, β ⁺	52m	¹⁰³ Tc	γ, β ⁻	54s
⁹⁴ Tc	ε, γ	4.88h	¹⁰⁴ Tc	γ, β ⁻	18.2m
^{95m} Tc	ε, γ, β ⁺	61d	¹⁰⁵ Tc	γ, β ⁻	7.6m
⁹⁵ Tc	ε, γ	20.0h	¹⁰⁶ Tc	γ, β ⁻	36s
^{96m} Tc	ε, γ	52m	¹⁰⁷ Tc	γ, β ⁻	21.2s
⁹⁶ Tc	ε, γ	4.3d	¹⁰⁸ Tc	γ, β ⁻	5.0s
^{97m} Tc	γ	90d	¹⁰⁹ Tc	β ⁻	1.4s
⁹⁷ Tc	ε	2.6x10 ⁶ y	¹¹⁰ Tc	γ, β ⁻	0.83s

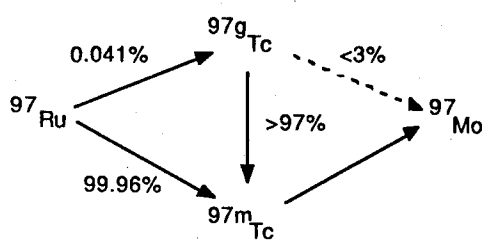


Fig. 1 Decay scheme of Ru-97

こばやし たかゆき、すえき けいすけ、つかだ かずあき、えびはら みつる、なかはら ひろみち

励起関数と⁹⁸Tcの製造

⁹⁸Tcの製造は⁹⁷Mo(d,2n)反応を用いた。照射は東京大学原子核研究所のSFサイクロトロンを使用し、ターゲットには、92.8%濃縮⁹⁷Mo金属 100mgを13MeVの重陽子で照射した。また今回は照射の基礎データとしてMo(d,X)の励起関数を求めた。励起関数測定は、照射エネルギー範囲として4から30MeV間で行なった。ターゲットは150mg/cm²の厚みの市販モリブデン箔を使用した。照射は5min照射と20min照射を行ない測定は非破壊でγ線を測定した。その結果、いくつかのMo(d,p)Mo, Mo(d,α)Nb, Mo(d,n)Tc反応の励起関数を求めることが出来た。このうちの¹⁰⁰Mo(d,p)¹⁰¹Mo, ⁹⁸Mo(d,α)⁹⁶Nbのデータを図3に示す。このデータは現在まで3-13MeVの範囲ではZ. Randa³⁾らによって求められていたが、今回のデータはより広い範囲でのデータとなり厚いターゲットの収率計算等に利用可能である。

Fig. 2 Decay scheme of Tc-98

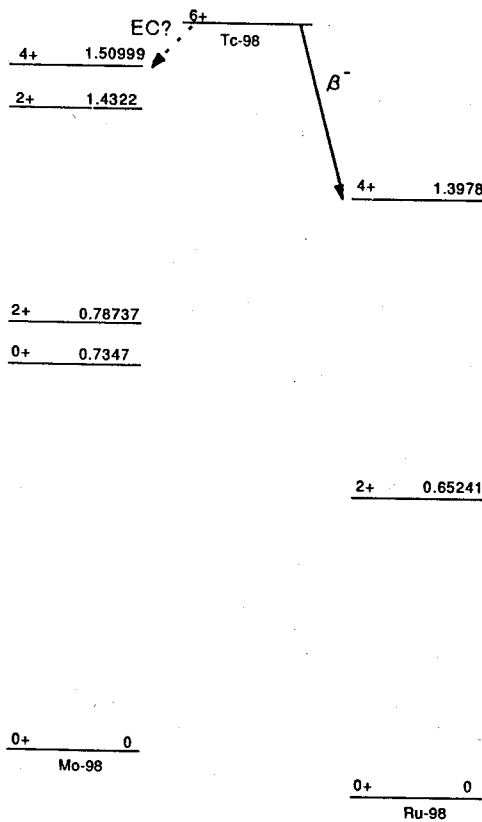
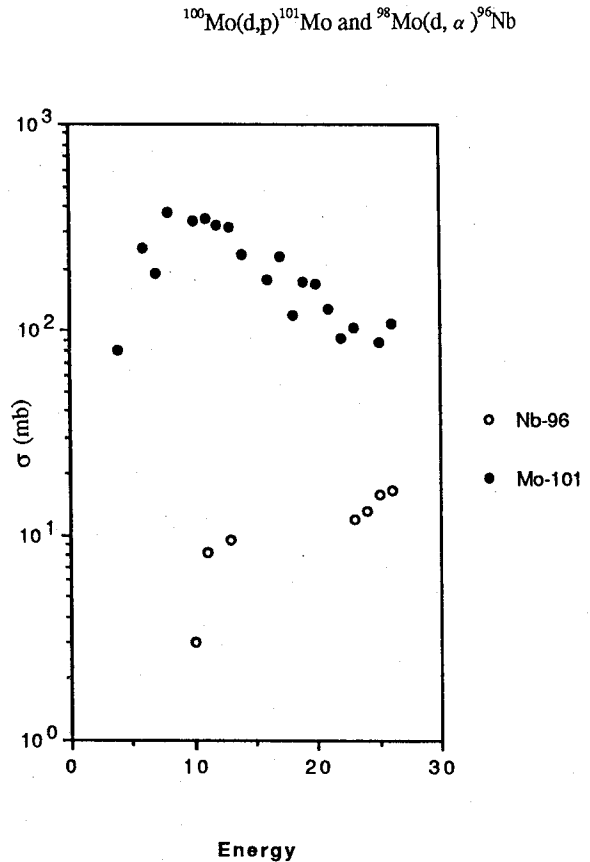


Fig. 3 Excitation function of the reactions



- 1) Chart of the Nuclides, F. William Walker, D. G. Miller and F. Feiner, Genral Electric(1983)
- 2) S. Katcoff, Phys. Rev., 575, 111(1958)
- 3) A. H. Wapstra, N. B. Gove, Nucl. Data, 265, A9(1971)
- 4) J. R. Comfort, R. W. Finlay, et. al., Phys. Rev. C, 1236, 10(1974)
- 5) Z. Randa, K. Svoboda, J. Inorg. Nucl. Chem., 2289, 38(1976)

Half-life of Technetium97, 98 (I) Problem and Excitation Function

Takayuki KOBAYASHI, Keisuke SUEKI, Kazuaki TSUKADA, Mitsuru EBIHARA, Hiromichu NAKAHARA,

(東大理¹、東大核研²、東大物性研³) O 草場匡弘¹、今村峯雄²、
八木健彦³、小嶋稔¹、比屋根肇¹

[はじめに] K-Ar 年代測定として広く用いられている ^{40}K はその約 10.7% が電子捕獲壊変によって、また 0.001% が β^+ 壊変により ^{40}Ar に変換する。最近、ザイル産ダイヤモンドの K-Ar 年代測定において見かけ上 60 億年という異常な年代が得られ、さらにカリウムの濃度と ^{40}Ar の量が比例関係にある、いわゆるアイソクロンを形成することが報告された (Zashu et al., 1986; Ozima and Zashu, 1988)。その解釈をめぐってはいくつかの可能性が指摘されたが、その中の一つは ^{40}K の壊変定数についても検討の余地があるかもしれないという考えであった。その後の研究 (Ozima et al., 1989) でこの異常な年代はダイヤモンドが二つの成長段階を持ち、その外側の層に過剰でかつ一定の $^{40}\text{Ar}/\text{K}$ 比の微小 (サブミクロンサイズ) 液体成分を持つとして説明できることが判明した。

我々は ^{40}K の壊変が、ユニーク第一禁止遷移であることから外殻の 2p, 3p 電子の影響がかなり大きいことに注目し、圧力による壊変定数の変化について実験的にリミットを押さえておく必要があると判断した。EC 壊変の分岐比、 $\text{EC}(\text{L}+\text{M}+\dots)/\text{EC}(\text{K})$ は 0.34 ± 8 および 0.47 ± 16 の二つの値が報告されている。また L、M 殻のうち $\text{L}_{3, \geq \text{M}3}$ 殻の寄与が大部分を占めることが理論的に予測される。10.7% の EC 壊変のうち大部分の 10.5% は 1461 keV (2^+) の第一励起レベルに落ちガンマ線を発生する。そこで ^{40}K の濃縮同位体を用いてダイヤモンドアンビルで加圧してそのガンマ線強度を測定することを計画した。その中間的な結果については昨年 の第 33 回放射化学討論会で報告した。今回は ^{40}K の濃縮同位体試料の量を前回の 0.21 mg から 0.68 mg に増量して圧力 0-38 kBar の範囲で測定し、より統計のよい結果を得た。また EC 壊変定数の絶対測定も行なったので併せて報告する。

[実験] 濃縮同位体 ^{40}KCl (3.15%) 数 mg と ^{22}Na (NaCl) を一旦水溶液にした後、蒸発再結晶させる。これを瑪瑙乳鉢でよくすりつぶしその一部、0.68 mg を測定試料として用いた。測定試料は図に示すような内径 1.25 mm のステンレス製ガasket に入れ上下をダイヤモンドの二面で押さえ右方のレバーを用いて加圧する。平衡圧力が目的の圧になったらアンビルのプレスごとガンマ線検出器にセットする。アンビルには圧力をサポートする円筒型の突起があるために試料から検出器までの距離が二十数 mm あって検出効率でかなり損失がある。またアンビルのサポート材料によるガンマ線の減衰も無視できない。1461 keV のガンマ線にたいする検出効率は 0.25% であった。測定は 1461 keV の ^{40}K のガンマ線と 1275 keV の ^{22}Na のガンマ線とを測定してその相対強度、 I_r を求めた。

くさばまさひろ、いまむらみねお、やぎたけひこ、おじまみのる、ひやごんはじめ

測定値は試料を入れないで測定したバックグラウンドの値 (190 c/week)、および²²Naのdecayによる減衰を補正した。1461 keVの⁴⁰Kガンマ線はまわりの建造物のカリウムや、ホコリや手垢で影響されるので、よく洗浄した鉛ブロック (10 cm)、銅ブロック (5 cm)で検出器をシールドし、かつ測定中にホコリなどが入らないよう注意した。測定時間は一週間ごとに約一箇月行ない、圧力を変えて測定を続け。

壊変定数の測定はKClの高純度試薬の水溶液にcalibrateした⁶⁰Coを加えそのガンマ線の相対強度からKClのガンマ線強度を決定した。⁶⁰Coは点線源の形で予め γ - γ sum coincidence法でその絶対値を決定した。チェックのためAmersham製の標準線源と比較したが互いによく一致した。

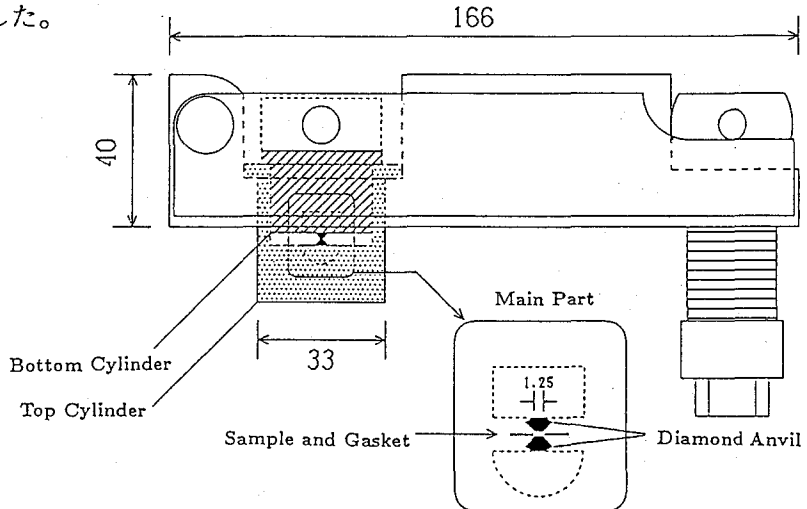


Fig. Structure of the diamond anvil press.

【結果及び考察】 0、19、38 kBarでの $\gamma(1461)/\gamma(1275)$ 比は5%の誤差の範囲で変化が見られなかった。これらの値は前回の0.21 mgを用いた実験と誤差内で一致している(講演では最終結果をまとめて示す予定である)。結果はザイル産のダイヤモンドのK-Ar年代のみかけの異常性が壊変定数に関連するものではないことを実験的に示すと共に、地殻物質のK-Ar年代に圧力を考慮する必要性がほとんどないことを示す。

壊変定数については $\lambda_{EC} = 5.631 \pm 0.107 \times 10^{-11}$ を得た。この値はIUGSのrecommended value $\lambda_{EC} = 5.736 \pm 0.158 \times 10^{-11}$ とよく一致している。なお壊変定数の測定は1950-1970年にかけて多くの報告があるが3-4%のばらつきが見られる。

【文献】

Zashu, S. et al.; Nature 323 (1986) 710 ; Ozima, M. and Zashu, S.; Geochim. Cosmochim. Acta.52 (1988) 19. ; Ozima, M et al.; Nature 337 (1989) 226

DETAILED MEASUREMENT OF POTASSIUM 40 ELECTRON CAPTURE DECAY (2)

Masahiro KUSABA, Minoru OZIMA, Hajime Hyagon, Faculty of Science, University of Tokyo

Mineo IMAMURA, Inst.for Nuclear Study, Univ. of Tokyo

Takehiko Yagi, Inst. for Solid State Physics, University of Tokyo

1A03

サムピーク法による ^{152}Eu のEC壊変の際のK電子捕獲率の測定
(東北大・理) ○鍛冶東海、吉原賢二、

1. 序

我々は摂動角相関の測定法の代わりにカスケードに放出する2本の γ 線のサムピークを測定する事によって化学状態の研究をおこなってきた。その後インドのDasmahapatra¹⁾は γ 線とX線のサムピークを測定する事によって ^{152}Eu のEC壊変の際のK電子捕獲率の測定に適用した。しかし彼のデータは誤差などの点で改良の余地がある。

そこで我々は1つのレベルへのEC壊変の際のK電子捕獲率(P_K)の値を求めるにあたって、複数の方法を適用した。即ち

- (1)例えば P_K^{1529} の値を求めるにあたっては、 $1408\text{keV} + K\alpha$ と $1408\text{keV} + K\beta$ の2通りのサムピークの値を求める。換言すれば、一回の測定で独立な2通りの方法で P_K^{1529} を求める。
- (2) P_K^{1233} の値を求めるにあたっては、複雑なカスケードがあるので2通りの方法をおこなった。

2. 実験

$1\mu\text{m}$ のマイラー膜でカバーされた $1.46 \times 10^3 \text{ dps}$ の ^{152}Eu の試料を、Ortec社製の直径36mm、面積 1000mm^2 、厚さ13mmのPure Ge検出器で測定をおこなった。Fig.1. に P_K^{1529} を求めた際の ^{152}Eu のスペクトルの一部を示す。

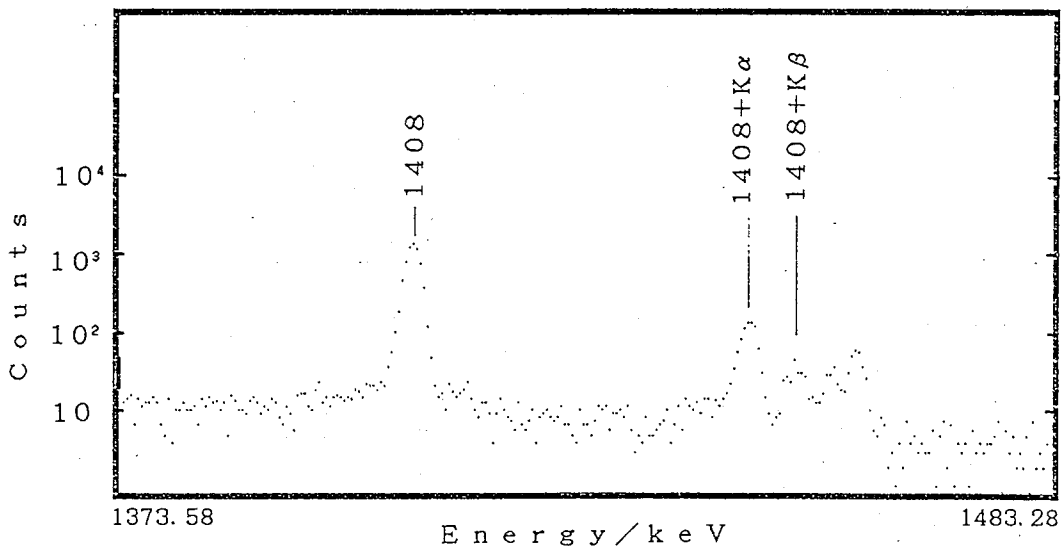


Fig. 1. A part of the γ ray spectrum of ^{152}Eu .

かじはるみ、よしはらけんじ

3. 結果と考察

測定をおこなった P_K は P_K^{1529} については、 $1408\text{keV} + K\alpha$ と $1408\text{keV} + K\beta$ の 2 通りのサムピークを測った [Fig. 2(A) 参照]。 P_K^{1233} については、 $1112\text{keV} + K\alpha$ と $869\text{keV} + K\alpha$ の 2 通りのサムピークを測った [Fig. 2(B) 参照]。両方法とも $K\beta$ とのサムピークは他ピークの妨害で測定出来なかった。 P_K^{1087} については、 $965\text{keV} + K\alpha$ のサムピークを測った [Fig. 2(C) 参照]。 $K\beta$ とのサムピークは他ピークの妨害で測定出来なかった。

Table 1. に P_K^{1529} 、 P_K^{1233} 、 P_K^{1087} の値を Dasmahapatra¹⁾ のデータと共に示す。 Table 1. が示す様に彼の値より誤差の改善がされている事がわかる。 P_K を測定するのに通常のコインシデンス法があるが、この方法によると測定する核種の半減期などによっておのずと測定核種が制限される。その上、計数効率が非常に悪いのでおのずと良い統計を得るのは困難である。一方、我々が提起した方法は一回の測定で独立の 2 通り以上の測定ができ、かつ 1 個の検出器でよい。近年、計数効率の良い Pure Ge 検出器の入手が可能なので本法によって P_K を求めるのは従来の方法よりすぐれている。

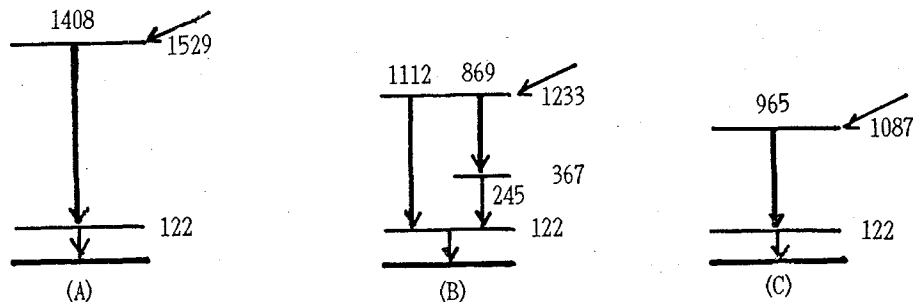


Fig. 2. Partial decay scheme of ^{152}Eu .

Table 1. Results of the measurement of P_K in the EC decay of ^{152}Eu

Level	This work	Dasmahapatra ¹⁾
1529(2 ⁻)	0.81 ± 0.03 0.82 ± 0.05	0.76 ± 0.09
1233(3 ⁺)	0.83 ± 0.03 0.85 ± 0.06	0.88 ± 0.10
1087(2 ⁺)	0.83 ± 0.04	

1) B. K. Dasmahapatra, Phys. Rev., 12, 702 (1975).

SUM-PEAK TECHNIQUES APPLIED TO THE MEASUREMENT OF K-CAPTURE PROBABILITIES IN THE EC DECAY OF ^{152}Eu

Harumi KAJI, Kenji Yoshihara, Faculty of Science, Tohoku University

(原研.アイソトープ部, 都立大理*, カリフォルニア大バークレイ**)

○ 初川雄一、中原弘道*, D.C. Hoffman**,

アルファ壊変は最初に観測された放射線であり、それはいくつかの重要な原子核についての情報をもたらしてくれる。特に、重い元素領域ではアルファ壊変の研究により、多くの核種が発見され或はその特性が明かになってきた。従ってより優れたアルファ壊変の半減期予測は常に新しい元素や同位体の発見にたいして求められている。そこで本研究では見通しの良い α 線の壊変エネルギーと半減期の経験的な関係式を作り、それを用いて奇A核や奇奇核のHindrance Factorを求めたり、重アクチノイドや超重元素の α 壊変部分半減期の予測を行った。

偶偶核に対する経験式の導出

 α 崩壊に対する壊変定数, λ , は次式のように表される

$$\lambda = \omega P \quad (1)$$

 ω は頻度因子でありPは障壁を透過する確率因子である。Fig.1で R_0 にある α 粒子がバリアを透過して R_2 に現れる確率PはWKB近似により

$$P \simeq \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \int_{R_0}^{R_2} \sqrt{2\mu(V(r) - Q_\alpha)} dr\right\} \quad (2)$$

と表せる。 $\mu = M_\alpha M_d / (M_\alpha + M_d)$, a , d の添え字はそれぞれ α 粒子、娘核種を示す。ポテンシャルバリア $V(r)$ を2つの領域に分けて考慮すると

$$\int_{R_0}^{R_1} \sqrt{2\mu(V_1(r) - Q_\alpha)} dr + \int_{R_1}^{R_2} \sqrt{2\mu\left(\frac{2Z_d e^2}{r} - Q_\alpha\right)} dr. \quad (3)$$

と表される。このうち第2項、 P_2 , の寄与が大部分である。 P_2 は以下のようなものである。

$$P_2 \simeq \exp\left\{-\frac{8e^2}{\hbar} \sqrt{2m} Z_d \sqrt{\frac{A_d}{A_p Q_\alpha}} [\arccos \sqrt{X} - \sqrt{X(1-X)}]\right\} \quad (4)$$

ここで

$$X = R_1/R_2 = r_0(A_d^{1/3} + 4^{1/3}) \times \frac{Q_\alpha}{2Z_d e^2}$$

 r_0 は1.2249 fmを用いた。そこで半減期 $T_{1/2}$ (sec) と Q_α との関係は

$$\log T = 1.09857 \times Z_d \left\{ \sqrt{\frac{A_d}{A_p Q_\alpha}} \times [\arccos \sqrt{X} - \sqrt{X(1-X)}] \right\} + C \quad (5)$$

$$C = \log(\ln 2 / \omega) - \log P_1$$

 P_1 は(3)式の第1項である。 $\log(\ln 2 / \omega) = -20.446$ という値⁽¹⁾を用い(5)式を書き換えると

$$\log T = A(Z) \times \sqrt{\frac{A_d}{A_p Q_\alpha}} \times [\arccos \sqrt{X} - \sqrt{X(1-X)}] - 20.446 \quad (6)$$

 P_1 の影響は $A(Z)$ に含ませて考慮した。

はつかわゆういち、なかはらひろみち、ダーリーン ホフマン

核データが既知の偶偶核の α 放射体について $(A_d/A_p Q_\alpha)^{1/2}(\arccos\sqrt{X} - \sqrt{X(1-X)})$ を横軸にとり $\log T_\alpha$ を縦軸にプロットし同じ元素の点を最小2乗フィットしその傾きからそれぞれ $A(Z)$ を求めた。この $A(Z)$ を Z に対してプロットし、 $A(Z) = 1.40Z + 1710/Z - 47.7$ という関係式が良くフィットする事を見いだした(Fig.2 参照)。そこで広い範囲の偶偶核に適用できる新しい関係式を以下のように得た。

$$\log T = A(Z) \times \sqrt{\frac{A_d}{A_p Q_\alpha}} \times (\arccos \sqrt{X} - \sqrt{X(1-X)}) - 20.446 + C(Z, N) \quad (7)$$

$C(Z, N)$ は閉核構造に対する補正項で、陽子数 Z と中性子数 N との関数で以下のものである。 $C(Z, N) = 0$ for the ordinary region,

$$C(Z, N) = 1.94 - 0.020(82 - Z) - 0.070(126 - N) \text{ for } 78 \leq Z < 82, 100 \leq N < 126$$

$$C(Z, N) = 1.42 - 0.150(Z - 82) - 0.067(126 - N) \text{ for } 82 < Z \leq 90, 110 \leq N \leq 126$$

この式の計算結果 T_{cal} と実測値 T_{exp} との比較を行い、さらにこの関係式を用いて超アクチノイド元素、超重元素の α 半減期について考察を行った。

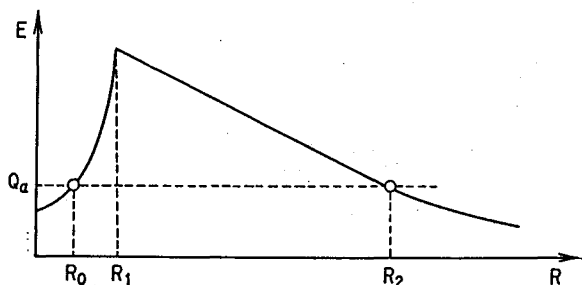


Fig. 1 Schematic drawing of the barrier shape for α decay.

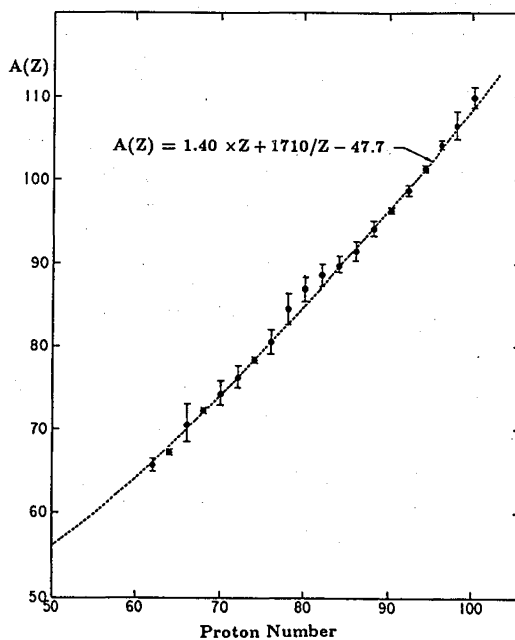


Fig.2 The $A(Z)$ values are plotted vs Z .

文献 ; (1) D.N. Poenaru and M. Ivascu, J. Phys. 44, 791 (1983)

SYSTEMATICS OF ALPHA DECAY HALF-LIVES

YUICHI HATSUKAWA, *Department of Radioisotopes, Japan Atomic Energy Research Institute*

HIROMICHI NAKAHARA, *Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University*

DARLEANE C. HOFFMAN, *Lawrence Berkeley Laboratory, University of California*

1A05

核異性体生成比に関する系統性

(原研, 都立大・理*) ○畑 健太郎, 永目 諭一郎, 中原 弘道*

複合核形成過程を経て生成される核異性体を対象として, 核異性体生成比 (高スピン準位と低スピン準位に対する生成断面積の比) の入射エネルギー依存性を予測するための簡単な経験則を見いだした。フィッティングの対象とした実験データは, 軽イオンによって誘起される中性子放出反応に限った。これはこれら反応系に対する系統性を検討するのに必要な量のデータが文献より入手出来るからである。

本経験則は, 複合核生成時の初期スピン分布における平均角運動量, および核異性体の準位と基底準位の平均スピンの関数として

$$\frac{\sigma_L}{\sigma_H + \sigma_L} = \frac{(2 \langle I_R \rangle + 1)^2}{(2 \langle I'_c \rangle + 1)^2} \quad (1)$$

または

$$\frac{\sigma_H}{\sigma_L} = \frac{(2 \langle I'_c \rangle + 1)^2}{(2 \langle I_R \rangle + 1)^2} - 1 \quad (2)$$

として表される。ここで σ_H と σ_L はそれぞれ高スピンと低スピン生成物の生成断面積である。平均軌道角運動量 $\langle I'_c \rangle$ は次式で表される。

$$\langle I'_c \rangle = \langle I_c \rangle + \Delta I \quad (3)$$

ここで $\langle I_c \rangle$ は複合核形成時のスピン分布によって荷重平均された軌道角運動量である：

$$\langle I_c \rangle = \frac{1}{\sigma_c} \left[\sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \sigma(l) \right] - 1 \quad (4)$$

σ_c は全複合核形成断面積, そして $\sigma(l)$ は複合核形成部分断面積を表す。これらの値は光学モデルを使って計算した。また ΔI は経験式における唯一つの調節パラメータである。(2)式にある核異性体の準位と基底準位に対する平均スピン $\langle I_R \rangle$ は次式で表される。

$$\langle I_R \rangle = \frac{I_H + I_L}{2} \quad (5)$$

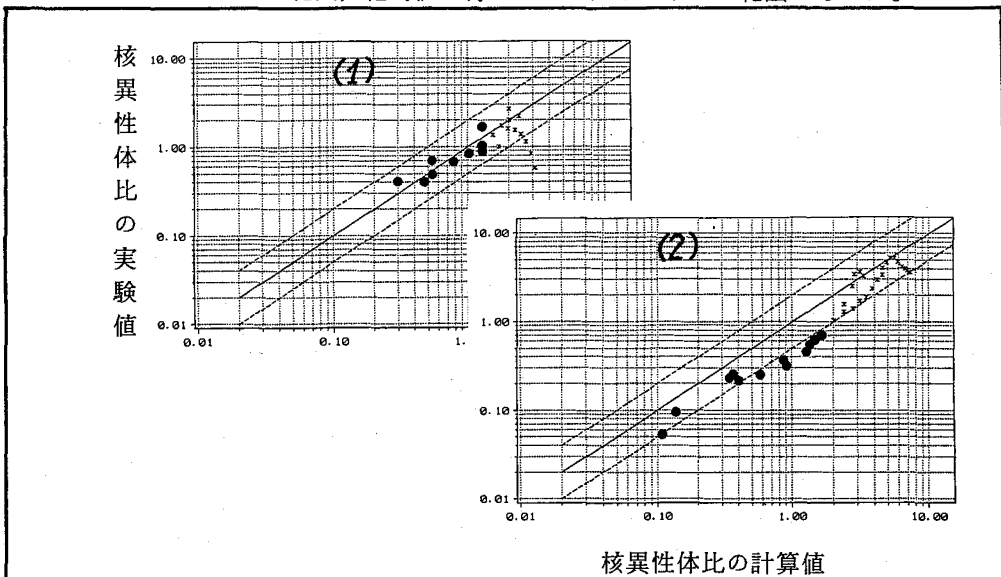
ここで I_H と I_L はそれぞれ残留核の高スピン準位と低スピン準位のスピンである。(2)式による計算値のエネルギー依存性が実験データを再現するように調節した結果, ΔI の値は次の様になった。

(p, n) 反応の場合	$\Delta I = 1.5$
(d, xn) および (α , n) の場合	$\Delta I = 1.0$
その他の場合	$\Delta I = 0.0$

はたけんたろう, ながめゆいちろう, なかはらひろみち

第1図に (α, n) 反応に対する典型的な計算例を示す。横軸の核異性体比の計算値は、複合核形成断面積の計算に使用する入射エネルギーの関数である。低エネルギー側の平衡過程を経た成分の多い実験値のプロットの勾配はいずれも 45° になっている。これは計算値のエネルギー依存性が実験データのそれと一致していることを示している。エネルギーが高くなるにしたがって非平衡過程からの成分が優勢になってきて計算値のエネルギー依存性からのずれが大きくなっていく。計算値の絶対値は $^{93}\text{Nb}(\alpha, n)^{96}\text{Tc}$ 反応の場合は良く一致しているが $^{107}\text{Ag}(\alpha, n)^{110}\text{In}$ 反応の場合は実験値の約2倍になっている。

平衡過程から形成された残留核の核異性体比に関する経験式の計算精度は、34個の反応系に対する実験データとの比較から類推すると、エネルギー依存性についてはファクターで0.7から1.5の範囲、絶対値については0.5から2の範囲であった。



第1図

(1) $^{93}\text{Nb}(\alpha, n)^{96}\text{Tc}$ 反応¹⁾での核異性体比の計算値と実験値の比較。

(2) $^{107}\text{Ag}(\alpha, n)^{110}\text{In}$ 反応²⁾での核異性体比の計算値と実験値の比較。

計算値と実験値が一致したときはプロットが実線上に並ぶ。また計算値が実験値の $1/2$ 、または2倍になった場合を上下2本の点線で表している。黒丸は、反応断面積が最大になる入射エネルギーまでの実験データを表している。(このエネルギー範囲では残留核は平衡過程を経て形成されたものが優勢であると考えられるので、フィッティングはこの範囲のデータについて行った。)星印はそれ以上のエネルギー範囲のデータを表している。

文献

- 1) Matsuo T., Matuszek Jr. J.M., Dudev N.D. and Sugihara T.T.: Phys. Rev. **139** (1965) B886; Branquinho C.L., Hoffmann S.M.A., Newton G.W.A., Robinson V.J., Wang H.-Y. and Grant I.S.: J. inorg. nucl. Chem. **41** (1979) 617
- 2) Porges K.G.: Phys. Rev. **101** (1956) 225; Fukushima S.: Nucl. Phys. **41** (1963) 275; Bishop C.T. and Huizenga J.R.: Phys. Rev. **135** (1964) B401

SYSTEMATICS ON ISOMERIC CROSS SECTION RATIO

Kentaro HATA, Yuichiro NAGAME, Japan Atomic Energy Research Institute
Hiromichi NAKAHARA, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

(都立大・理) ○塚田和明 末木啓介 大槻 勤 小林貴之

西中一朗 中原弘道

(原研) 篠原伸夫 市川進一 星三千男 永目論一郎

【はじめに】

アクチノイドの低エネルギー核分裂で生成する分裂片の質量収率に関して多くの実験が行われ、質量収率曲線の形状などについて様々な研究が行われてきた。特に、2つ山の質量収率曲線が得られるアクチノイドの低エネルギー核分裂では、その山の頂点である非対称に分裂する領域と谷にあたる対称に分裂する領域において励起関数などの違いが報告されている。しかし、極端な非対称分裂によって生成する質量数150以上の希土類元素領域の質量収率や励起関数などの研究はその収率が低いためにあまり行われていない。

前回の本討論会で報告したように¹⁾、我々は自動迅速イオン交換分離装置を用いることで希土類元素の領域における質量収率を比較的簡易に測定できるようになった。そして、 ^{244}Pu の低エネルギー陽子誘起核分裂反応で生成するこの領域の質量収率を測定することができた。今回はさらに詳細に得られた結果をもとに、このような極端な非対称分裂領域をそのほかの領域と比較し検討を行う。

【実験】

実験は日本原子力研究所のタンデム型バンデグラフ加速器で行った。約 $60\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の ^{244}Pu をターゲットとし、 $10\sim 18\ \text{MeV}$ の陽子を約 $1.5\ \mu\text{A}$ の強度で照射した。分裂片をアルミニウム箔で捕集し陽イオン交換法によって希土類元素のみを分離し γ 線を測定する方法と、化学分離せずに直接測定する方法を行い質量収率を測定した。化学分離の収率はアルミニウム箔溶解時に既知量の ^{170}Tm トレーサーを加え決定した。

【結果・考察】

質量数87から163の核種を確認し、その生成量から質量収率を求めた。また、陽子の入射エネルギーを変えそれぞれの質量において励起関数を測定することができた。質量収率の一例を図1に示し、入射エネルギーに対する励起関数の一部を図2に示す。図中の括弧内に $A_{\text{H}}/A_{\text{L}}$ で分裂片の非対称性を表した。この図から非対称領域と対称領域の質量数115の傾向とは明らかに異なることがわかる。今までに言われてきているように、この反応系においても対称領域とピーク近傍の非対称領域では励起関数に違いがあり、対称分裂領域がより大きな核分裂障壁を持つことが理解できる。本実験結果は、質量数162 ($A_{\text{H}}/A_{\text{L}}=1.95$) の励起関数がピーク近傍と同じ傾向を持つことを示している。このことを明確に示すために図3に質量数141の励起関数を基準に比をとってみた。この非対称領域 ($A_{\text{H}}/A_{\text{L}}=1.25\sim 1.95$) ではその比はほぼ一定で同じ傾向の励起関数を持つことがわかる。このことは1:2に分裂するような極端な非対称分裂を考慮しても今までと同様に対称領域と非対称領域を支配する2つの異なった核分裂モードの存在で説明

つかだかずあき、すえきけいすけ、おおつきつとむ、こばやしたかゆき、にしなかいちろう、なかはらひろみち、しのはらのぶお、いちかわしんいち、ほしみちお、ながめゆいちろう

できることを示している。また、この質量数162近傍はそのもう一方の分裂片の中性子数が50になるため分裂する際にこの殻の影響が予想できる。しかし、励起関数および質量収率曲線の形状には殻の影響から得られるような傾向はみられず、今までに確認されている $Z = 50$, $N = 82$ 殻以外の殻の影響を確認することはできなかった。

1) 塚田他、第33回放射化学討論会
要旨集1A04(1989)

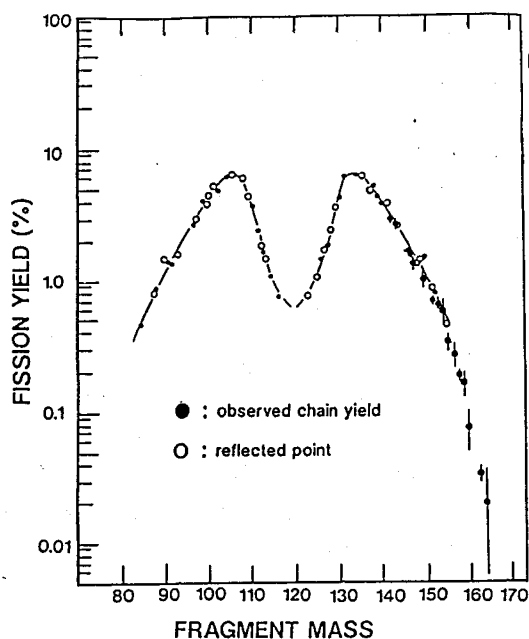


図-1 質量収率曲線 ($E_p = 1.2$ MeV)

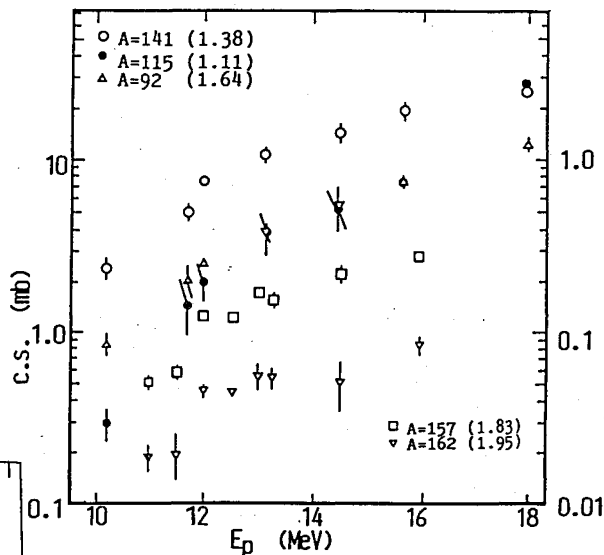


図-2 主な励起関数

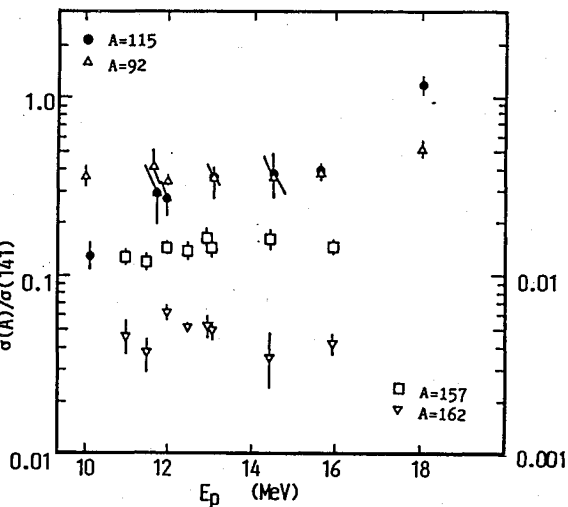


図-3 質量数141を基準とした反応断面積比

MASS YIELD DISTRIBUTIONS IN RARE EARTH REGION PRODUCED ON PROTON-INDUCED FISSION OF ^{244}Pu .

Kazuaki TSUKADA, Keisuke SUEKI, Tsutomu OHTSUKI, Takayuki KOBAYASHI,
Ichirou NISHINAKA and Hiromichi NAKAHARA,
Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University,
Nobuo SHINOHARA, Shin-ichi ICHIKAWA, Michio HOSHI and Yuichiro NAGAME,
Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute.

(都立大・理、原研*) ○大槻勤、永目諭一郎*、池添博*、塚田和明、
西中一郎、神野郁夫*、間柄正明*、
末木啓介、中原弘道

はじめに

昨年まで、アクチノイド元素の陽子誘起核分裂について分裂片の質量収率曲線の性質を放射化学的に調べることで、分裂のメカニズムの解明をおこなってきたが、さらに本年度は質量収率曲線と運動エネルギー分布を同時に測定するため、飛行時間測定法(TOF)を用いた実験をおこなった。TOF法では分裂片の速度とエネルギーの関係より Secondary の質量分布(分裂片から中性子が放出された後の分布)が得られるが、さらに、TOF-TOF同時計数法を用いることによりその速度の比から、運動量保存則が成り立ち、分裂片から等方的に中性子がでると仮定すれば、Primary の分布(分裂片から中性子が放出される前の分布)と運動エネルギーが得られる。本実験では、後者により Primary の質量分布および運動エネルギー分布をもとめ、これらの関係を詳しく調べてみた。

実験

ターゲットとしてカーボン箔($10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)上に ^{232}Th 蒸着したものをもちいた。照射は原研タンデム加速器から得られる Proton ビームで入射エネルギー 13 MeV を用いておこなった。TOF法のスタート信号取り出しにカーボン箔($30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)-マイクロチャンネルプレート(MCP)、ストップ信号取り出しにアバランシュカウンター(PPAC)を用い、これら2組のMCP-PPACによって分裂片どうしの速度の同時計数測定をおこなった。飛行距離は、それぞれ75 cmと86 cmとした。速度の校正は、 ^{252}Cf 線源を用いて Milton ら¹⁾が求めた値を用いて行いおこなった。その質量分解能はおおよそ ± 1.5 程度であった。

結果及び考察

図1に、分裂核を仮定したときに、測定された速度の比より求められた Primary の質量分布を示す。おもに非対称分裂の収率が多い、また、対称分裂領域の広い質量分布が得られた。これは放射化学的に求められた質量収率曲線と一致している(実際は、その分裂片より放出された中性子の数だけ異なっているはずであるが)。図2(a)には分裂片の質量と速度の関係より求めた全運動エネルギーの平均値を示すが Mass 132 前後で最も大きな値をとり、また、その運動エネルギーの分散は、図2(b)に示す様に Ferguson ら²⁾が以前ウランアイソトープで示したと同様に Mass 127 領域で最大値をとり、対称分裂と非対称分裂の移行領域で大きな値をとる結果が得られた。以前 Britt ら³⁾が示したように、もし

おおつきつとむ、ながめゆいちろう、いけぞえひろし、つかだかずあき、
にしなかいちろう、かんのいくお、まがらまさあき、すえきけいすけ、なかはらひろみち

対称分裂と非対称分裂がこの領域で異なった運動エネルギーを持つと仮定すればうまく説明できることを意味している。図2(c)にその Skewness (歪度)を示すが Mass 125 領域から突然減少し、Mass 145 領域から再び回復してくることがわかる。アクチノイド元素の核分裂では、主に非対称分裂の収率が多い二つ山の質量収率曲線が得られることがよく知られているが、これは分裂片の核構造が Mass 135 領域で強く影響していることが考えられてきた。運動エネルギーの Skewness は核構造が強く影響していると思われる領域で負の大きな値をとることが分かった。現在、結果を詳細に検討中である。

- 1) J.S. Fraser, J.C.D. Milton, H.R. Brown and S.G. Thompson, Can. J. Phys. 41, 2080(1963).
- 2) R.L. Ferguson, F. Plasil, F. Pleasonton, S.C. Burnett and H.W. Schmitt, Phys. Rev. C7, 2510(1973).
- 3) H.C. Britt, H.E. Wegner and J.C. Gursky, Phys. Rev. 129, 2239(1963).

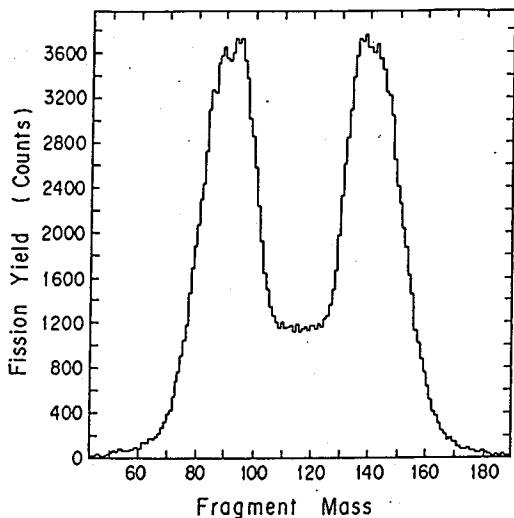


図1 ^{232}Th をターゲットとした陽子誘起核分裂の質量収率曲線 (入射陽子のエネルギー 13.0 MeV)

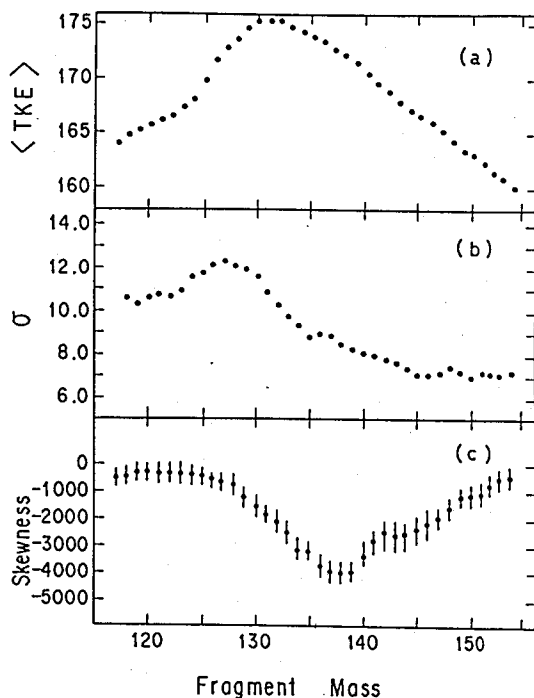


図2 分裂片の質量数と全運動エネルギーの平均値、分散、Skewness (歪度) の関係

MASS AND ENERGY DISTRIBUTION OF FISSION FRAGMENTS IN THE PROTON-INDUCED FISSION OF ACTINIDE

Tsutomu OHTSUKI, Kazuaki, TSUKADA, Ichiro NISHINAKA, Keisuke SUEKI,

Hirumichi NAKAHARA, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University.

Yuichiyo NAGAME, Hiroshi IKEZOE, Masaaki MAGARA, Ikuo KANNO, Japan Atomic Energy Research Institute.

(都立大理) ○谷川勝至、中原弘道 (新潟大理) 工藤久昭
(東北大サイクロ) 藤岡学、篠塚勉、和田道治、砂押仁

【はじめに】

演者らはこれまでに $^{238}\text{U}+\text{p}$ (13~24MeV)反応系における核異性体生成比の測定を行ってきた。1,2) この測定にはIGISOL(イオンガイド型同位体分離装置)を用い、従来測定が困難であった短寿命核種についても良好な結果を得た。特に、初めて測定された10組の核異性体生成比や、今までにあまり実験値の無かった対称質量分割領域の核分裂片も含む広い質量範囲にわたって核異性体生成比を得ることができた。この結果、核異性体生成比の値は個々の核種でかなり違っており、同じスピン差では異なる核種でもあまり違いがないとされてきたこれまでの傾向とは異なっていた。1) また核異性体生成比は、各々の核種で割合が異なるものの陽子の入射エネルギーとともに増加した。このエネルギー依存性は今までに報告された結果とも一致していた。さらに、核異性体生成比にもとづいて算出した分裂片の角運動量はその質量数とともに増加しており、分裂直後の分裂片の内部励起エネルギーに依存することも示唆された。2)

今回はこの $^{238}\text{U}+\text{p}$ 系の結果と、これまでに報告されたU、Puなどの低エネルギー核分裂や重イオン核分裂における核異性体生成比—特に文献値の多い $^{235}\text{U}+\text{n}_{\text{th}}$ —との比較、検討を行い、その系統性について報告する。

【実験と文献値】

ビーム照射および測定は東北大学サイクロトロン, IGISOLにて行った。実験の詳細については文献 1)を参照。既報の核異性体生成比は、 ^{235}U , ^{233}U , ^{239}Pu の熱中性子による核分裂においてそれぞれ21, 13, 13核種のデータがあった。3) また $^{238}\text{U}+\alpha$, ^{235}U , $^{238}\text{U}+\gamma$, $^{252}\text{Cf}(\text{sf})$ における文献値 4)も使用した。

【結果と考察】

Fig. 1にこれまで測定した $^{238}\text{U}+\text{p}$ (24MeV)の結果と、 $^{235}\text{U}+\text{n}_{\text{th}}$ の文献値 3)を分裂片の質量数に対してプロットした図を示す。 $^{235}\text{U}+\text{n}_{\text{th}}$ ではほとんどのデータが質量数80~100と130の付近に分布しているのに対し、 $^{238}\text{U}+\text{p}$ では広い質量範囲にわたっている。また全体として $^{238}\text{U}+\text{p}$ の方が大きな値を示すことがわかる。Fig. 2は様々な反応系についていくつかの核種の核異性体生成比を取り出し、反応系の違いによる核異性体生成比の変化を見た図である。3, 4) 同一核種は線で結んである。熱中性子や γ 線による核分裂では、核異性体生成比の値はそれほど変化していないが、荷電粒子による核分裂では大きな値を示している。各核種における変化を見ると、 ^{130}Sb , ^{132}Sb , ^{135}Xe ではすべての反応系に対して大きな違いは見られないが、 ^{128}Sb , ^{132}I , ^{138}Cs では、他の反応系と比較して $^{238}\text{U}+\text{p}$ での値が大きくなっていることがわかる。反応系が異なることから、分裂時における励起エネルギーや放出中性子数の違いなどを考慮しないと確定的なことは言えないが、Sbの同位体について見

たにかわまさし、なかはらひろみち、くどうひさあき
ふじおかまなぶ、しのづかつとむ、わだみちはる、すなおしひとし

ると、反応系により核異性体生成比が変化する場合としない場合があり、中性子数の増加とともに核異性体生成比は低くなる傾向にある。

講演では、統計模型を用いて核異性体生成比から計算した分裂片の角運動量についても検討を加え、報告する予定である。

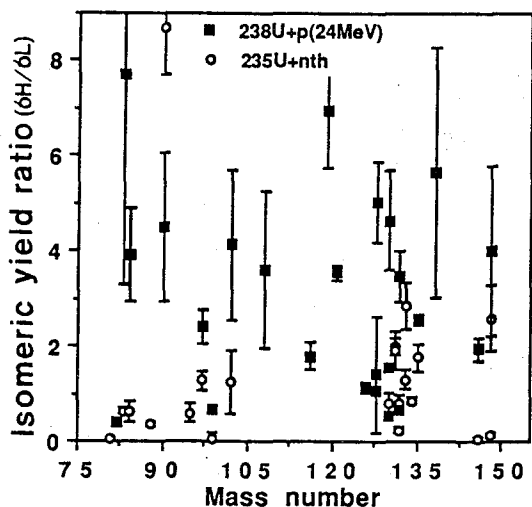


Fig.1 質量数と核異性体生成比の関係

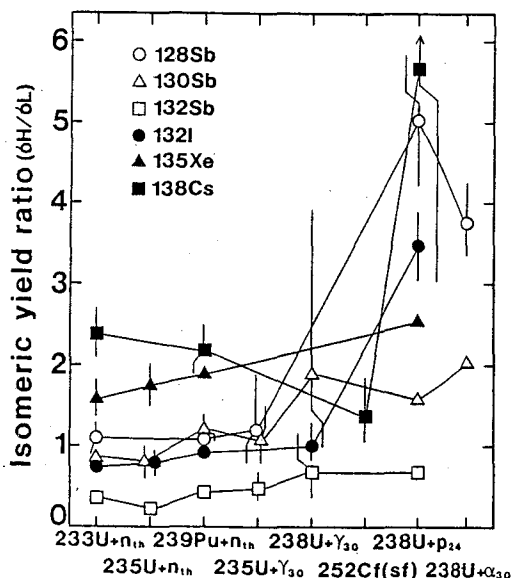


Fig.2 反応系の違いによる核異性体生成比の変化

【参考文献】

- 1) 谷川ら 第32回放射化学討論会 1A03(1988)、第33回放射化学討論会 1A07(1989)
- 2) 谷川ら 日本化学会第59春季年会 3F542(1990)
- 3) Croall, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 221(1962)、Imanishi, Nucl. Phys. A263, 141(1976)、Aumann, Phys. Rev. C16, 254(1977)、Bocquet, Phys. Chem. Fission, IAEA-SM-241/F10 (1979)、Weis, J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 437(1981)、Aumann, J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 2223 (1981)、Fujiwara, J. Phys. Soc. Jpn. 51, 1713(1982)、Ford, Phys. Rev. C30, 195(1984)、Chung, Z. Phys. A319, 295(1984)、Reeder, Phys. Rev. C32, 1327(1985)、Lee, J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 119-2, 101(1987)
- 4) Tomar, Phys. Rev. C38, 1787(1988)、Jacobs, Phys. Rev. C19, 422(1979)、Jacobs, Phys. Rev. C21, 237(1980)、Frenne, Phys. Rev. C29, 1777(1984)、Datta, Z. Phys. A324, 81(1986)

SYSTEMATICS OF ISOMERIC YIELD RATIO IN NUCLEAR FISSION

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Masashi TANIKAWA, Hiromichi NAKAHARA

Faculty of Science, Niigata University, Hisaaki KUDO

Tohoku University, Cyclotron Radioisotope Center, Manabu FUJIOKA, Tsutomu SHINOZUKA, Michiharu WADA, Hitoshi SUNAOSHI

(都立大理) ○末木啓介 西中一朗 谷川勝至

塚田和明 大槻勤 中原弘道

〔はじめに〕

核分裂片の運動エネルギーは scission 時における情報として重要な物理量である。これを求める方法は様々あるが、その中で放射化学的な手法によって求めることにより生成物の質量数と原子番号に対して運動エネルギーを得ることが可能ではないかと考えた。質量数に対する運動エネルギー分布などは飛行時間法や半導体検出器の利用により簡単に求められるが、同じ質量数でも主に生成する同位体について求められるのであって、その前後の同位体、特にはずれたところに位置する生成物に関してどのような運動エネルギーを持っているかは不明である。そこで運動エネルギーが求められるかどうかを独立収率である生成物について試みた。放射化学的方法で運動エネルギーを求めるためには通常核分裂片の微分飛程を実験によって求め、その飛程から運動エネルギーに変換する方法が重要になる。本研究では ^{252}Cf の自発核分裂を用いてまず飛程と運動エネルギーの関係を捕捉用の A l 箔中において求め、その経験式を基に実際の重イオン核反応の核分裂片についての運動エネルギーを求めることを試みた。

〔実験〕

微分飛程を求めるために図 1 のような照射装置を組んで行なった。実験としては東大核研の SF サイクロトロにて ^{16}O 重イオン照射による重イオン核反応におけるデータを得た。 ^{252}Cf については原研において真空槽の中で核分裂片を捕捉する事によって得た。Cs 同位体については化学分離をした後に測定を行った、他の生成物については非破壊の状態ですべて測定した。測定は A l 箔 (0.2 mg/cm^2) を一枚一枚それぞれについて γ 線測定を行い、照射終了時の放射能の比として求めた。

〔解析および結果〕

図 2 には ^{252}Cf の自発核分裂における核分裂片の飛程データを示し、図 3 には $100 \text{ MeV } ^{16}\text{O} + ^{209}\text{Bi}$ における核分裂片の飛程データを示す。

これらのデータから運動エネルギーについての検討を行った。方法としては LSS¹⁾ の飛程とエネルギーの関係を利用していくことを決め、 ^{252}Cf の飛程データとすでに報告されている飛行時間法による運動エネルギー分布のデータ²⁾ との間でのパラメータ x について調べた (表 1 には LSS 理論の式を示した)。それから、重イオン核反応によるデータに適用することを行った。核分裂片の飛び出す方向および核反応の生じた位置によって得られるビーム方向へ投影された飛程は大きく異なってくる、そこで解析には反応位置やその飛び出す方向についてモンテカルロ法を取り入れて計算した。また、飛程のストラグリングと運動エネルギーの広がりについては今回の解析では同様な影響が起るとして合わせて考えた。解析方法及びその結果について報告する予定である。

すえきけいすけ にしなかいちろう たにかわまさし つかだかずあき おおつきつとむ
なかはらひろみち

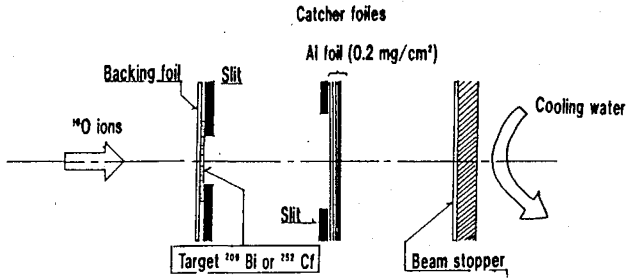


図1 微分飛程測定用のセットアップ

表1 LSSの式

R_{int} is the integrated path length
 E is the energy

$$\rho = [4\pi a^2 N_0 A_1 / (A_1 + A_2)^2] R_{int}$$

$$\varepsilon = [a A_2 / Z_1 Z_2 e^2 (A_1 + A_2)] E$$

where

$$a = 0.8853 a_0 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2}$$

$a_0 = \hbar r^2 / m e^2$ is the first Bohr radius,

N_0 is Avogadro's number,

A is the atomic mass number,

Z is the nuclear charge,

subscripts 1 refer to the ion

and 2 refer to the stopping material.

"electronic" stopping power is given by
 $(\varepsilon / \rho)_e = k \varepsilon^{1/2}$

where

$$k = \zeta \cdot \frac{0.07937 Z_1^{1/2} Z_2^{1/2} (A_1 + A_2)^{3/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4} A_1^{3/2} A_2^{3/2}}$$

$$\zeta_e = Z_1^x$$

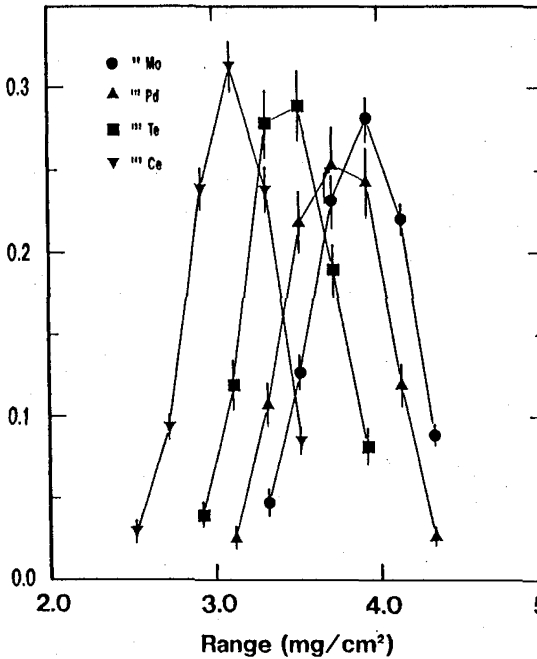


図2 ^{252}Cf の核分裂片の微分飛程分布

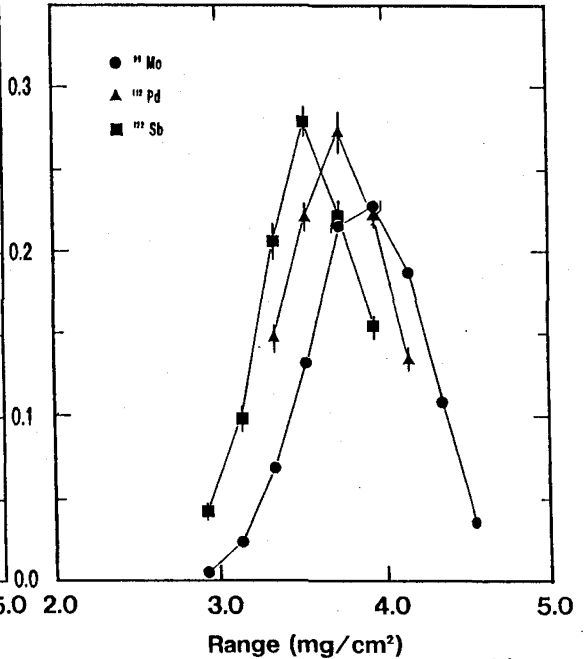


図3 100 MeV $^{16}\text{O}+^{209}\text{Bi}$ 反応系の核分裂片の微分飛程分布

- 1) J. Lindhard, M. Scharff, H. E. Schiott, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., **33**, No. 14 (1963).
- 2) H. W. Schmitt, W. E. Kiker, C. W. Williams, Phys. Rev., **137**, B837 (1965).

RANGE OF FISSION FRAGMENTS IN ALUMINUM ON HEAVY ION NUCLEAR REACTION
 $^{209}\text{Bi}+^{16}\text{O}$.

Keisuke SUEKI, Ichirou NISHINAKA, Masashi TANIKAWA, Kazuaki TSUKADA,
 Tsutomu OHTSUKI and Hiromichi NAKAHARA,
 Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University.

(都立大・理) ○西中一郎、塚田和明、小林貴之、大槻勤、
末木啓介、中原弘道

《はじめに》

核分裂生成物の電荷分布は、分裂時における電荷の分配の仕方や分裂前後の中性子放出などを反映しており、核分裂現象を知るうえで重要な情報を有する。また、これを詳細に知ることによって放射化学的手法により得られた核分裂生成物の収率から質量収率曲線などを求める際の電荷補正が可能となる。本研究の反応系 ($^{209}\text{Bi} + ^{16}\text{O}$) の複合核 ^{225}Pa は中性子欠損であり、比較的 β 安定線にちかい核分裂生成物が多く生成する。従って放射化学的方法で測定できるのは β 壊変における独立収率、部分累積収率の核種が多くなる。なかでも Cs、Rb はいくつかの核種について独立収率が得られる。これらの同位体収率分布は電荷が一定としたときの質量との関係を示しているので電荷密度分布と言える。そこでこの Cs と Rb の同位体収率分布から、核分裂生成物の電荷密度分布およびこれと関連の強い中性子の放出過程について検討する。

《実験》

東京大学原子核研究所の SF サイクロトロンで、 $^{16}\text{O}^{5+}$ ビームを照射した。ターゲット位置での平均入射エネルギーは、 $E_{\text{lab}} = 102.9, 98.8, 94.6, 90.3, 85.6 \text{ MeV}$ である。照射後、ターゲット及び核分裂生成物捕集用アルミ箔から Rb、Cs を化学分離し、 γ 線測定によって収率 (生成量) を求めた。なお化学収率は中性子放射化分析によって補正した。

《結果》

実験から得られた同位体収率を図 1、図 2 に示した。測定できた Cs 同位体 (5 核種) は ^{139}Cs を除きすべて独立収率である。つまり同重体鎖列における β 壊変による影響を受けないので、その核種自身の収率が求められている。 ^{129}Cs は部分累積収率であるが、中性子欠損核であり収率が少なく β 壊変による親核種からの流れ込みが少ないので、独立収率として見なすことが十分に可能である。一方、Rb は独立収率が得られるのは 3 核種である。 ^{83}Rb は照射時間などを変えることによって親核種 ^{88}Kr からの生成量を算出し、独立収率を求めた。これらの実験結果から電荷分布について考察するため、まずこれらの同位体独立収率分布を正規分布と仮定した。そして最小自乗によってフィッティングしたときに得られる最確値 A_p (most probable mass)、標準偏差 σ_p 、同位体の全生成量 (正規分布の面積) を複合核の励起エネルギーに対して示したのが、図 3 である。最確値 A_p についてはエネルギーの増加と共に減少する傾向は、励起エネルギーの増加に従って中性子の放出数が増加していることを示している。また Cs が複合核と等しい電荷密度 ($Z_f/A_f = 0.404$) を持つとしたとき予想される (UCD 仮定) 最確値は $A_p = 135.99$ であり、測定値から求めたものと中性子数で 3 程度の差がある。このように電荷密度分布を表す最確値 A_p や標準偏差 σ_p などは中性子の放出と密接な関係がある。従って核分裂生成物の電荷密度は中性子放出過程を

にしなかいちろう、つかだかずあき、こぼやし たかゆき、おおつき つとむ、すえき
けいすけ、なかはら ひろみち

含めて考える必要がある。ところが中性子放出が分裂の前後でどの様に起こっているかを実験的に示すことは難しい。そこで、いくつかの仮定に基づいた中性子放出過程を考えて、中性子の放出数の推定を試みた。まず、複合核の核分裂が優先して起こり、分裂前の中性子放出はないとする。このとき次式が成り立つ。

$$E_T = E_x + Q_{99} = TKE + E_{x0}$$

E_T は反応系の全エネルギー、 E_x は複合核の励起エネルギー、 Q_{99} は分裂片と複合核の質量過剰差、 TKE は分裂片の全運動エネルギー、そして E_{x0} は安定な変形状態での生成核の全内部エネルギーである。 E_T 、 E_x 、 Q_{99} は既知なので、 TKE が求まれば E_{x0} の解放過程として即発 γ 線、中性子の放出過程を考えることができる。そこで TKE はアルミ中での核分裂片の飛程から実験によって求めた。得られた TKE から中性子の放出量を推定し、その電荷密度分布へ与える影響などについて考察、検討し報告する予定である。

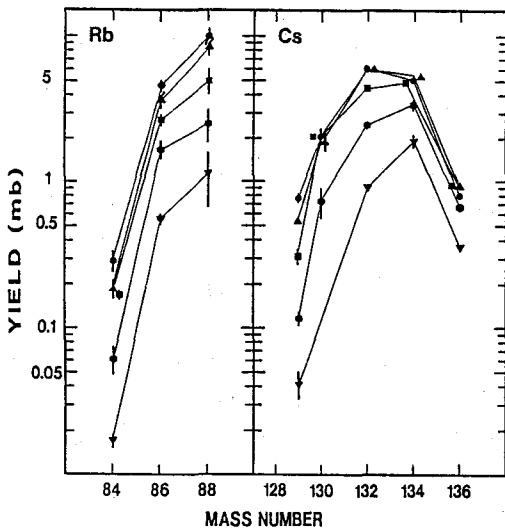


図 1、2 Rb、Cs の同位体収率のエネルギー変化

$E_x = 31.8(\nabla), 35.9(\bullet), 39.9(\blacksquare), 43.8(\blacktriangle), 47.7(\circ)\text{MeV}$

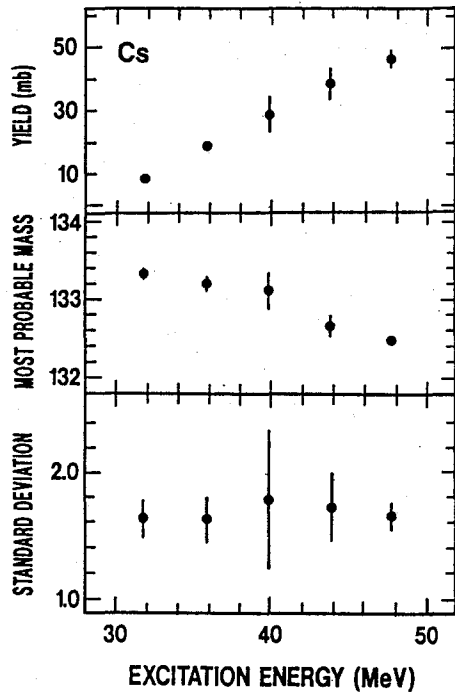


図 3 Cs 同位体分布の正規分布フィッティングの結果

《参考文献》

1) C.L. Branquinho, V.J. Robinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 921 (1977)

NUCLEAR CHARGE DISTRIBUTION OF FISSION PRODUCTS FROM ^{16}O INDUCED FISSION OF ^{209}Bi

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Ichiro NISHINAKA, Kazuaki TUKADA, Takayuki KOBAYASHI, Tsutomu OHTSUKI, Keisuke SUEKI and Hiromichi NAKAHARA.

(新潟大・理) ○丸山昌彦、工藤久昭、橋本哲夫
 (東北大・サイクロ) 藤岡学、篠塚勉、和田道治、砂押仁

【序】演者らはこれまで $^{238}\text{U} + \text{p}$ 系における核分裂片の電荷分布に関してIGISOL (イオンガイド型同位体分離装置) を用いて測定してきた¹⁾。その結果、これまでの報告とは異なり、中心電荷(Z_p)は分裂片の質量とともに単調には増加せず、かなり構造を持っていることが示された。一方、分布幅(σ)も分裂片の質量とともに変化していることが見いだされた。前回の報告では、中心電荷および分布幅の核分裂生成物の質量依存性が、一次分裂片の生成 Q 値とかなり相関があることを明らかにした。今回は、この相関をさらに詳細に検討したので、報告する。

【実験】実験は東北大学サイクロトン、およびIGISOLにて行った。核種の同定、定量はMCSを用いての半減期解析を併用した γ 線測定による。

【結果と考察】解析は核分裂片の電荷分布をガウス分布と仮定して行った。IGISOLにおける輸送効率の元素依存性を除去するために、元素間の相対収率の比をとった。中心電荷については、第一次近似として σ が質量数によらず一定であると仮定し、異なる質量数間の中心電荷の差を求めた。また、分布幅については、逆数の差の形で求めた。このようにして求めた中心電荷および分布幅と一次分裂片の生成 Q 値との相関を検討した。核分裂核としては中性子が2つ放出された ^{237}Np を仮定し、Streckerらの報告²⁾を用いて放出中性子の補正を行い、一次分裂片の質量とした。まず、中心電荷の差について考察する。図1(a)は隣の質量数どうして比較したものである。実験値における中心電荷の差はそれぞれの質量数間で異なった変化量を持っており、中心電荷が質量数の増加とともに直線的には増加しないことを示している。この変化量を Q 値と比較するために、ある質量数において Q 値が最大のときに最大収率の電荷を得ると仮定した。 Q 値より得られる中心電荷の差は鋸歯形の変化を示す。この変化の傾向は実験値と類似している。いくつかの例外はあるが、実験値における中心電荷の差が大きい(小さい)ところで Q 値のそれも大きく(小さく)なっている。このときに、 Q 値より得られた中心電荷の差と実験値とがどの程度一致しているかを調べたのが図1(b)である。これは比較する質量数の差を1、2、3、4としたとき、 Q 値より得られる中心電荷の差と実験値との相関を示している。 Q 値から求めた値と実験値がほぼ同じ値を示していることがわかる。次に、分布幅の差について考察する。ある質量数において生成する核種が多様であると収率が分散され、分布幅が広がると考えられる。質量数を一定としたとき、各電荷に対する Q 値の分布をガウス分布で近似してその幅を求め、実験より得られた電荷分布の幅と比較検討した。図2は、比較している2つの質量数において重い分裂片の分布幅を1としたとき、軽い方の分布幅がとる値について、 Q 値で求めた幅と実験値の分布

まるやままさひこ、くどうひさあき、はしもとてつを、
 ふじおかまなぶ、しのすかつとむ、わだみちはる、すなおしひとし

幅との関係を示したものである。実験値における分布幅の比が1に近いときQ値におけるそれもほぼ1であり、さらに全体として正の相関があることがわかる。つまり、比較している質量数間においてQ値の依存性は明かではないが、実験値の分布幅の比はQ値から求めた幅の比と同じような傾向を持っている。このことから、分裂する瞬間で分裂片が獲得できるエネルギー量によって、分裂片の電荷分布が支配されていると考えられる。なお、入射陽子のエネルギーを変えることにより一次分裂片の生成Q値を変化させたとき、電荷分布とQ値との相関が成り立っているかどうかについては現在解析中である。

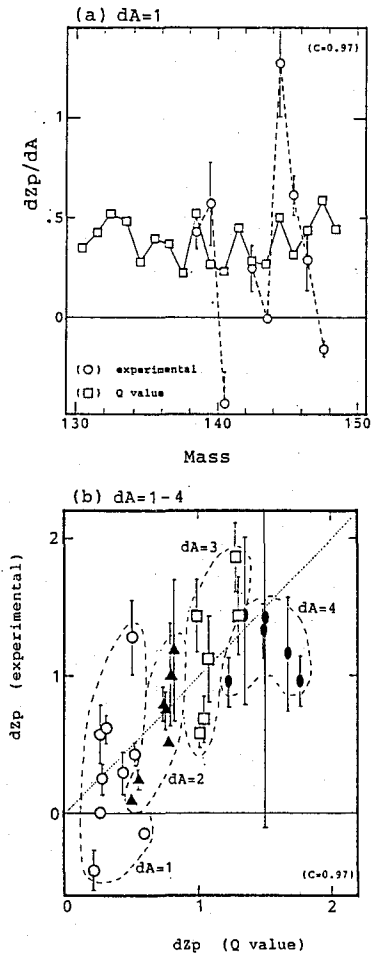


図1 中心電荷の関係

【参考文献】

- 1) 工藤ら、第31回放射化学討論会
2A01, 2A02(1987)
工藤ら、第32回放射化学討論会
1A04(1988)
工藤ら、第33回放射化学討論会
1A06(1989)
- 2) Phys. Rev., C41, 2172, (1990)

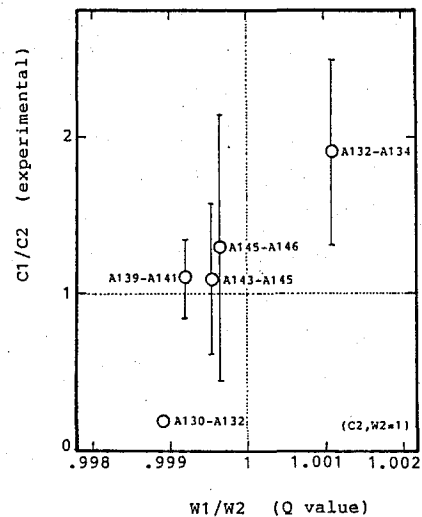


図2 分布幅の関係

CHARGE DISPERSION OF FISSION PRODUCTS IN THE PROTON-INDUCED FISSION OF ^{238}U

Masahiko MARUYAMA, Hisaaki KUDO and Tetsuo HASHIMOTO
Faculty of Science, Niigata University
Manabu FUJIOKA, Tsutomu SHINOZUKA, Michiharu WADA and
Hitoshi SUNAOSHI
Tohoku University, Cyclotron Radioisotope Center

(新潟大・理) ○工藤久昭、丸山昌彦、橋本哲夫

(都立大・理) 谷川勝至

(東北大・サイクロ) 藤岡学、篠塚勉、和田道治、砂押仁

[はじめに]

演者らはこれまで ^{238}U の陽子誘起核分裂における核分裂生成物の核異性体生成比をイオンガイド型質量分離装置を用いて測定してきた。1)核異性体生成比より求められる角運動量は生成核の励起エネルギーに強く依存していることがわかった。今回の講演では、この結果の理論的解釈を中心に報告する。

[実験]

実験は東北大学サイクロトロン、およびIGISOLにて行なった。核種の同定、定量はMCSを用いての半減期解析を併用した γ 線測定によった。

[結果と考察]

24 MeV $p + \text{U-238}$ の系における核異性体生成比の一部を図1に示す。この図では、高スピンと低スピンの差($J_h - J_l$)が一定($\Delta J = 4$)であるものをまとめてある。この図より、 ΔJ が同じであっても核異性体生成比が異なることがわかる。さらに同じ高スピンと低スピンを持つ核異性体同士であってもその生成比が異なっている。このことは、分裂片自体の励起準位の差異に由来するとも考えられるが、核分裂の瞬間における様子が質量分割の様式によっても異なっていると考えることもできる。核分裂直後の核分裂片の角運動量が核異性体生成比に対して支配的であるとすると、種々の分裂片の核異性体生成比を調べることによりそれぞれの分裂片に対応した角運動量分布を推定できることになる。分裂直後の分裂片の角運動量分布が統計分布にしたがうものとしてMadland & England 2)の方法により核異性体生成比より対応する角運動量を求めた。得られた角運動量を分裂片の質量比に対して図示したのが図2である。図中の実線は質量比でみたときの質量分布である。同じ質量比の分裂片は核分裂の際対になって生成されたものであるので、核分裂時に角運動量が付与されたと同じ質量比の分裂片は同じ角運動量持つものと考えられる。しかしながら実験からはそのような傾向は認められなかった。これが比較している質量比の核分裂片が必ずしも対になっていない事によるものだとすると、わずかな分割の違いにより角運動量分布が異なることになる。一方、核分裂片の電荷に対して角運動量を見てみると、図3のようであり、明らかに電荷の大きな核分裂片ほど角運動量が大きい。これらの事より対になっている分裂片同士でも異なる核異性体生成比を与える要因が存在すると考えた方が妥当であると思われる。この要因の一つとして、分裂片の持ち得る励起エネルギーが考えられる。図4に示してあるのは、角運動量の、放出中性子を補正した一次分裂片の質量過剰の値と二次分裂片の質量過剰

くどうひさあき、まるやままさひこ、はしもとてつを、たにかわまさし、
ふじおかまなぶ、しのづかつとむ、わだみちはる、すなおしひとし

の差に対しての依存性である。いくつかの例外を除くと、励起エネルギーを多く必要とするものの方が大きな角運動量になってることがわかる。励起エネルギーは変形エネルギーによって与えられるとすると、分裂時における変形の大きな分裂片ほど大きな角運動量を持っていると推定される。

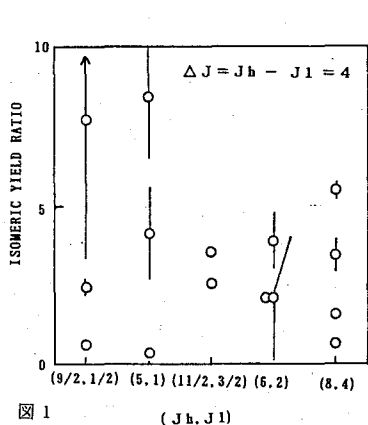


図1 (J_h, J_i)

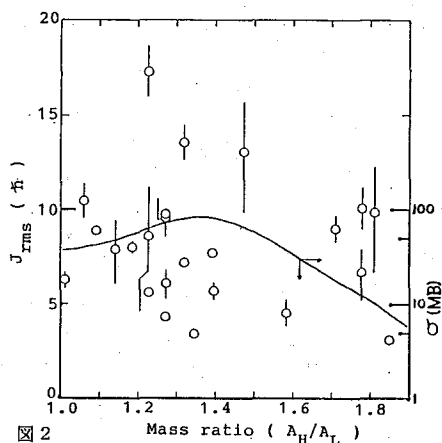


図2

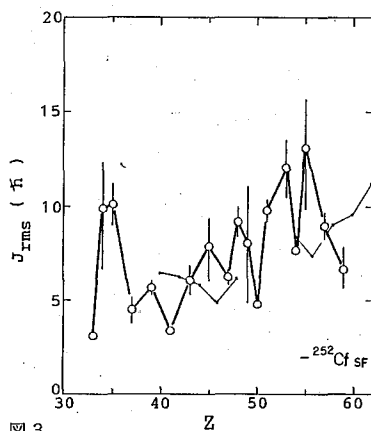


図3

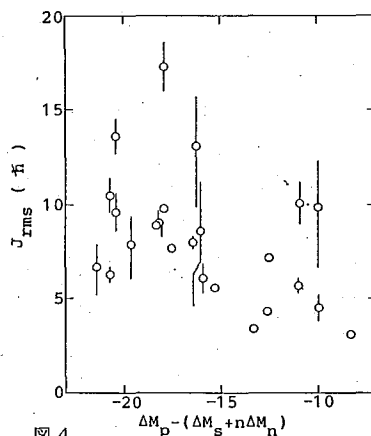


図4

[参考文献]

- 1) 谷川ら、第32回放射化学討論会 1A03(1988)
谷川ら、第33回放射化学討論会 1A07(1989)
- 2) D.G.Madland and T.R.England, Nucl. Sci. Eng., 64, 859(1977)

ISOMERIC YIELD RATIOS IN PROTON-INDUCED FISSION OF U-238

Hisaaki KUDO, Masahiko MARUYAMA, Tetsuo HASHIMOTO, Faculty of Science, Niigata University

Masashi TANIKAWA, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

Manabu FUJIOKA, Tsutomu SHINOZUKA, Michiharu WADA, Hitoshi SUNAOSHI, Cyclotron Radioisotope Center, Tohoku University

(阪大理) ○早野修一、杜明進、高橋成人、横山明彦、斎藤直
湯川直樹、石黒光弘、艸分宏昌、小林洋、馬場宏

【緒言】 核電荷分布は核分裂機構を研究する上で重要な情報を与える。演者らはこれまでに、核電荷分布がfission neutronのsystematicsに密接な関係があることを示した¹⁾。一方、中性子・軽イオン誘起核分裂反応における核電荷分布については豊富なデータが得られている^{1, 2)}のに対し、重イオン誘起反応についてはほとんど研究が行われていない。そこで放射化学的手法を用いて $Z=100$ 近辺の重い系における核電荷分布および質量分布の研究を行った。また、非複合核過程の反応機構及びその寄与を調べるためカウンター法による実験を行った。

【実験】 実験は原研のタンデム加速器および阪大核物理研究センターのAVFサイクロトロンで行った。ターゲットは $26\mu\text{m}$ 厚のアルミ箔上に ^{233}U 、 ^{235}U 、 ^{238}U を各々約 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 蒸着したものを用いた。入射粒子は ^{233}U 、 ^{235}U 、 ^{238}U に対しては85, 90, 100MeV、さらに ^{238}U に対しては130, 140, 150, 160MeV ^{12}C を用いた。3種類の同位体の複合核の励起エネルギーが等しくなるよう、適当な厚みのアルミ箔をdegraderに選んだ。照射終了後、非破壊 γ 線スペクトロメトリーにより核分裂生成核種の生成断面積を決定した。特にI, Te, Sbおよび希土類については化学分離ののち γ 線スペクトロメトリーを行っている。また、 ^{233}U 、 $^{238}\text{U}+100\text{MeV}$ - ^{12}C 系について、対応する2つの核分裂片を半導体検出器により同時検出し、核分裂片の角度相関を測定した。さらに $^{238}\text{U}+160\text{MeV}$ - ^{12}C 系について、 ΔE -EカウンターテレスコープとPSDを用いて、荷電軽粒子とそれに対応する核分裂片の同時計測を行い、非複合核過程から放出される荷電軽粒子の粒子弁別をした。

【結果と考察】 これまでの実験で質量数67から177までのおよそ110種の核分裂生成核種についてその生成断面積を求めることができた。そのうち $A=92, 132, 133, 135$ のmass chainのデータから核電荷分布の幅を決定した。次にdoubletのデータを基に求めた最確核電荷はlinealityがかなり良く³⁾、これから決定した各々の質量鎖の最確核電荷と先の分布の幅を用いて、核分裂片の質量分布を求め、これをfusion fission(幅の広いシングルピーク)とlow-energy fissionの2成分でfittingした(Fig.1.)。この結果、fusion fissionの質量分布の幅は ^{12}C の入射エネルギーが85MeVから140MeVまで単調に減少し、150MeVで再び増加に転じることが分かった(Fig.2.)。これは入射エネルギーの増加により反応チャンネルが増加し、分布の幅は増加するという一般的な描像に反する。これらの現象に対する可能な解釈として、fusion fissionの質量分布が非常に接近した2つのガウス曲線の結合状態であり、140MeV以上では核分裂障壁が消滅するfast fissionの寄与が加わるということが考えられる。カウンターテレスコープを用いた実験から、非複合核過程から放出される荷電軽粒子は α 粒子が大部分を占めることが分かった(Fig.3.)。この α 粒子は、 ^{12}C のうち α 粒子がターゲット核に取り込まれ、放出された寿命の短い ^8Be が2つの α 粒子に分かれたもの

はやのしゅういち、どうみんじん、たかはしなると、よこやまあきひこ、さいとうただし、ゆかわなおき、いしくろみつひろ、くさわけひろあき、こばやしひろし、ばぼひろし

と考えられる。

【文献】

- 1) H. Umezawa, S. Baba, H. Baba, Nucl. Phys. A160 (1971) 65.
- 2) A. C. Wahl et al., Phys. Rev. 126 (1962) 1112.
- 3) 杜ら、第32回放射化学討論会講演予稿集、p18 (1988)
- 4) C. H. Lee et al., Phys. Rev. C38 (1988) 1757

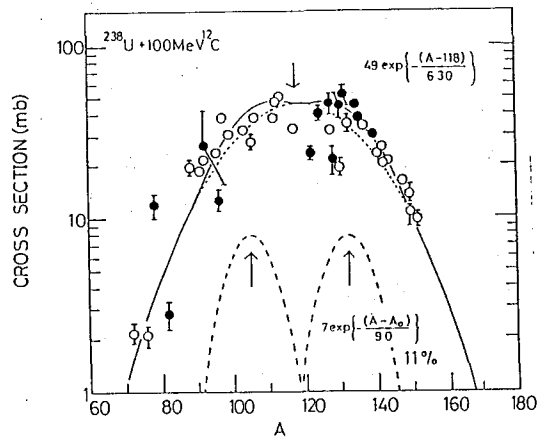


Fig.1. 核分裂片の質量分布

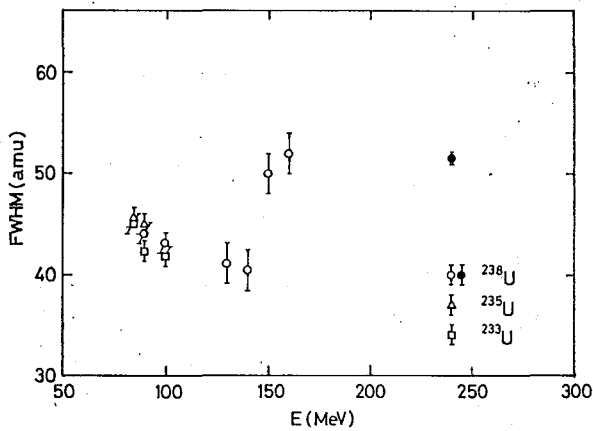


Fig.2. 質量分布の幅のエネルギー依存性
(●はLeeら⁴⁾のデータ)

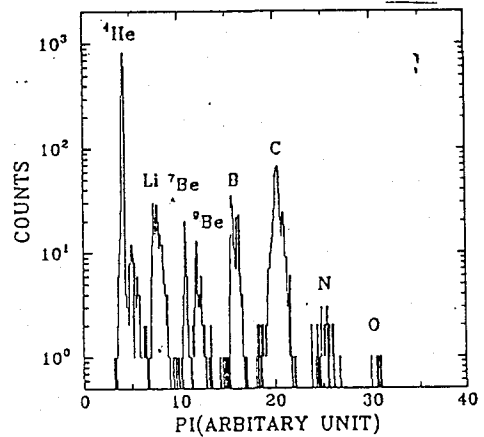


Fig.3. PIスペクトル

¹²C-INDUCED FISSION OF URANIUM ISOTOPES

Syuichi HAYANO, Ming-Chin DU, Naruto TAKAHASHI, Akihiko YOKOYAMA, Tadashi SAITO
Naoki YUKAWA, Mitsuhiro ISHIKURO, Hiroaki KUSAWAKE, Hiroshi KOBAYASHI
Hiroshi BABA, Faculty of Science, Osaka University

(阪大理) ○小林 洋、湯川直樹、高橋成人、齋藤 直、舛分宏昌
早野修一、二谷訓子、宮内貴宏、丸岡倫子、馬場 宏

【緒言】 アクチノイド領域で観測される非対称核分裂成分が、実際は対称核分裂成分と非対称核分裂成分の二つのモードの共存であることを検証する目的で、 $^{232}\text{Th} + ^3\text{He}$ 、 $^{232}\text{Th} + \alpha$ 反応系を選び核分裂生成物の質量分布、角度分布、運動エネルギーを測定する実験を行ってきた。この結果、両核分裂生成物の間でその運動エネルギーに明確な差異が認められ、分裂時の核分裂相互作用距離が異なる、二つのグループが存在することが見いだされた(図1)。さらに両核分裂生成物の間に明確な角度異方性の差異が認められ(図2)二つのグループに分けられた。このことから、二つの核分裂成分は異なる saddle point を経由することがわかった¹⁾。

今回、 $^{238}\text{U} + \alpha$ 反応系で同様の実験を行った。 $^{238}\text{U} + \alpha$ 反応系は $^{232}\text{Th} + \alpha$ 反応系よりも質量分布の二つの非対称ピークの間隔が狭いため独立の対称成分が存在する余地は見かけ上ほとんど残されていない。そこで、この系で $^{232}\text{Th} + \alpha$ 反応系と同様の結果を得ることができれば two mode fission 機構の存在は非常に確からしいものとなる。

【実験】 実験は、大阪大学核物理研究センターAVFサイクロトロンで加速された45MeV α ビームにより行った。角度分布実験では、ターゲットは6 μm 厚のAl箔に電着した UO_2 (1.7 mg/cm²) を用い、ビーム軸に対して0°、30°、60°、90°方向に300 μm 厚のAl箔のキャッチャー(立体角は約0.5msr)を設置した。キャッチャーは、しばらく冷却した後、Ge半導体検出器を用いて非破壊 γ 線測定を行った。質量分布実験では、上記と同様のターゲットの前後を100 μm 厚のAl箔ではさんだものを用いた。照射は二回(長寿命生成核種用と短寿命生成核種用)を行った。照射終了後、短寿命生成核種については化学分離後、角度分布実験と同様の測定をした。

【結果と考察】 $^{238}\text{U} + \alpha$ 反応系の角度分布実験の解析結果を図3に示す。 $^{232}\text{Th} + \alpha$ 反応系に比べて核分裂生成物の角度異方性の値は全般に小さい。このことから、この系における分裂核の変形は、 $^{232}\text{Th} + \alpha$ 反応系よりも大きいことが予想される。観測された角度異方性から、saddle point における核の変形度を知ることができる²⁾。 $^{232}\text{Th} + \alpha$ 反応系に関して解析を行った結果、非対称モードの saddle point は理論的な second barrier と大体一致し、他方対称モードの saddle point は first barrier よりやや小さい変形度の位置に現れることが結論された。さらに今回得られた $^{238}\text{U} + \alpha$ 反応系の角度異方性より、この系での対称、非対称モードのそれぞれの saddle point を求める。

質量分布実験に関しては、現在解析中である。

こばやしひろし、ゆかわなおき、たかはしなると、さいとうただし、くさわけひろあき
はやのしゅういち、にたにのりこ、みやうちたかひろ、まるおかともこ、ばばひろし

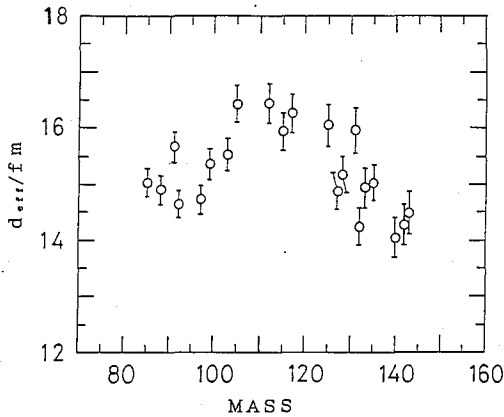


図 1. $^{232}\text{Th} + \alpha$ 反応系における核分裂片の実効相互作用距離

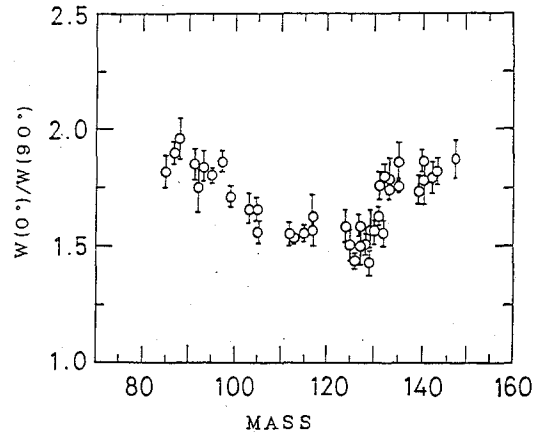


図 2. $^{232}\text{Th} + \alpha$ 反応系における核分裂片の角度異方性

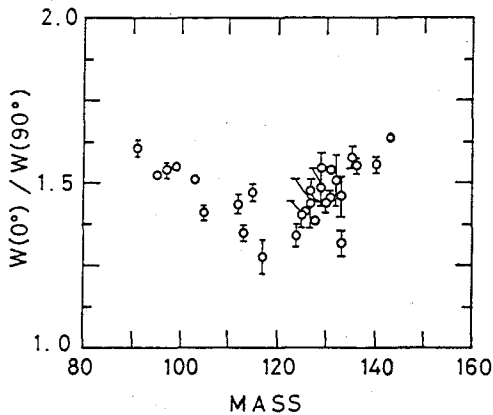


図 3. $^{238}\text{U} + \alpha$ 反応系における核分裂片の角度異方性

【文献】

- 1) 湯川ら、日化第59春季年会講演予稿, 3F541, (1990).
- 2) I. Halpern and V. M. Strutinski, Proc. U. N. Int. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, 15, p. 408, p/ 1513. United Nations, New York (1958).

ANGULAR AND MASS DISTRIBUTION OF FISSION PRODUCTS IN THE LOW-ENERGY FISSION OF LIGHT ACTINOIDS

Hiroshi KOBAYASHI, Naoki YUKAWA, Naruto TAKAHASHI, Tadashi SAITO
 Hiroaki KUSAWAKE, Syuichi HAYANO, Noriko NITANI, Takahiro MIYAUCHI
 Tomoko MARUOKA and Hiroshi BABA
 Faculty of Science, Osaka University

(阪大・理) ○二谷訓子、小林 洋、丸岡倫子、高橋成人、馬場 宏

【はじめに】

アクチノイド領域の自発核分裂ないし熱中性子誘起核分裂は、20MeV を越すエネルギーでの核分裂と、様相が大きく異なっていることが知られている。このことは、両者の中間エネルギーで、核分裂のモードが変化していることを期待させる^{1,2)}。その境界の候補としてUの巨大双極子共鳴の励起が考えられる。そこで、この共鳴が核分裂のモードの変化に関与しているかどうかを検証するために、放射化学的手法を用いて、U + p系で、核分裂時の生成断面積の測定を行ない、電荷分布、質量分布について考察を行なった。

【実験】

実験は、大阪大学理学部附属原子核実験施設サイクロトロン、9.8MeV (ターゲット中心で、8.6MeV) と、7.6MeV (同、6.4MeV) のpビームを使用して行なった。ターゲットは、1.5~2mg/cm²のUを1.5mg/cm²のAl箔に電着したものを、核分裂生成物を捕獲する為に、22.5mg/cm²のC箔を前後に重ねた。9.8MeVの照射は、約50nAで短寿命核種測定用として30分、長寿命核種測定用として3時間行ない、7.6MeVでの照射は、約2μAで20分、約50nAで4時間半行なった。照射したターゲットは、非破壊でγ線を測定した。測定は、短時間照射は1週間、長時間照射は約2ヶ月間行なった。測定したγ線データはBOBコードで解析し、生成断面積を求めた。また、それらの試料の他に、化学分離用のターゲットも照射した。それらは、キャッチャーにはAl箔を用い、非破壊の試料の時と同じエネルギーになるように、Al箔の厚さを調節した。照射は、約50nAで4時間行ない、試料からI、Sb、希土類の元素を分離し、γ線を測定し同様に解析を行なった。また、一部の核種については、流れ込みの補正を行なった。

【結果・考察】

測定結果の解析は、まだ進行中であるが、現在までに求められた核分裂片の生成断面積を、Table 1 に示す。非破壊の試料は、短時間照射と長時間照射それぞれ別に解析を行なったが、双方で観測された核種の生成断面積は良い一致を示した。

$^{238}\text{U} + \text{p} \rightarrow ^{239}\text{Np}$ 反応のQ値は5.3MeVであるので、複合核の励起エネルギーはそれぞれ13.9MeV と11.7MeV となる。 ^{238}U の巨大双極子共鳴のエネルギーは、約14MeV であるので、実験は共鳴上と、共鳴の低エネルギー側で行なわれたことになる。 ^{238}U とpのクーロン障壁は約12MeV で、反応断面積が非常に小さく、特に低エネルギー側では、同定、定量が大変困難である。化学分離を行なったにもかかわらず、あまり多くの核種は観測されなかった。しかし、同一質量で複数の核種が観測されたものがいくつかあり、また、Iに関しては、同位体がいくつか観測されているので、それらから電荷分布、質量分布を求め、高エネルギー側の結果との比較、考察を行なう。

にたにのりこ、こばやしひろし、まるおかともこ、たかはしなると、ばばひろし

Table 1. THE CROSS SECTION OF FISSION PRODUCTS

NUCLIDE	HALF-LIFE	CROSS SECTION (mb)		TYPE
		Ex=13.9MeV	Ex=11.7MeV	
Kr-87	76.30M	0.35		C
Kr-88	2.84H	0.37		C
Sr-91	9.52H	0.71	0.015	C
Sr-92	2.71M	0.75	0.019	C
Y -93	10.10H	0.96		C
Zr-97	17.00H	1.2	0.023	C
Mo-99	65.94M	1.2	0.028	C
Tc-104	18.40M	0.94		C
Ru-105	4.44H	0.83	0.020	C
Rh-105g	35.36H	0.96	0.041	C
Rh-106m	2.17H	0.31		I
Sn-127g	2.10H	0.15		C
Sb-127	3.85D	0.29		C
Sn-128g	59.10M	0.22	0.0040	C
Sb-128g	9.01H	0.081		C
Sb-129	4.32H	0.39		C
Sb-130A	40.00M	0.28		C
I -130	12.36H	0.10		I
Te-131m	30.00H	0.25		C
I -131	8.02D	1.0	0.025	C
Te-132	3.26D	0.90	0.022	C
I -132g(+m)	2.30H	0.084	0.0019	C
Te-133m	55.40M	0.68		C
I -133g	20.80H	1.3	0.031	C
Te-134	41.80M	0.85		C
I -134g	54.60M	0.9	0.043	I
I- 135	6.61H	1.2	0.024	C
Xe-135	9.08H	0.33	0.0089	I
Cs-138	32.20M	1.6	0.092	C
Ba-139	1.38H	1.2	0.034	C
Ba-140	12.75D	0.95		C
La-140	40.28H	0.016		I
Ce-141	32.50D	0.93		C
La-142	1.52H	1.0	0.027	C
Ce-143	33.00H	0.78	0.018	C
Pm-151	28.40H	0.19		C

【参考文献】

- 1) S.Baba et al., Nucl. Phys. A175 (1971) 177.
- 2) M. Strecker et al., Phys. Rev. C41 (1990) 2172.

FISSION OF $^{238}\text{U} + p$ SYSTEM IN GIANT DIPOLE RESONANCE REGION

Noriko NITANI, Hiroshi KOBAYASHI, Tomoko MARUOKA, Naruto TAKAHASHI,
Hiroshi BABA, Faculty of Science, Osaka University

1B01

カルボン酸-d_x系における¹³Nの反応

— Propionic-d₂ acid系における相および照射効果 —

(立教大・一般教育, 立教大・原研) ○泉水義大, 戸村健児

1. 演者らはこれまでに数種の重水素標識カルボン酸の系において炉速中性子・反跳重陽子による(d, n)反応で生成した¹³Nの化学効果を調べ、その温度効果ならびに主生成物、¹³NH₄⁺および¹³NO_x⁻の生成とターゲット分子内の水素原子数との相関を明らかにした。今報では、Propionic-d₂ acid系における¹³N化合物の生成の照射温度依存性、Propionic acid-d₆系との間の同位体効果の有無および照射線量(時間)効果を調べ、意義ある結果を得たので報告する。

2. Propionic-d₂ acid, CH₃CD₂COOH, (Merck Frosst Canada Inc's MSD-2013, 98.9% D) および Propionic acid-d₆ (同, MSD-286, 98.8% D) は、N₂中で常圧蒸留精製してターゲット試料に供した。原子炉照射、温度制御および化学分離などは既報と同様にまたは多少の改良を加えて行った。Propionic-d₂ acid系の計数には Well-type pure Ge (ORTEC) を利用することにより計数効率を従来の約5倍に上げ、クロマト分離の信頼性を高めることができた。(立教大原子炉炉心照射孔F21Cの速中性子束=1.5×10¹⁰ n·cm⁻²·s⁻¹, 実効線量率=1.2×10⁵ mSv/h)

3. 温度効果および同位体効果:

¹³NO_x⁻ はほとんど全部が¹³NO₂⁻であることを確認した。10分間炉照射で得られた Propionic-d₂ acid系における¹³NH₄⁺および¹³NO₂⁻の放射化学的収率の温度依存性を、

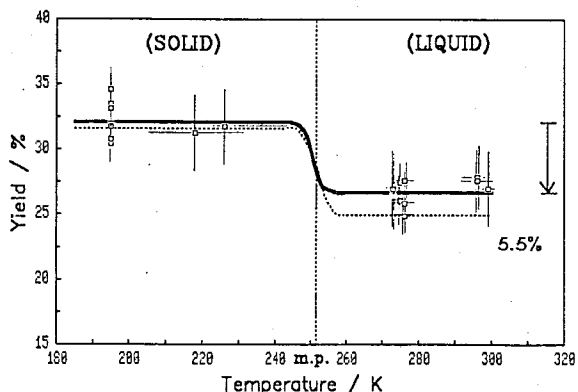


Fig.2 HNO_x vs T in Prop-d₂ acid, (...d₆)

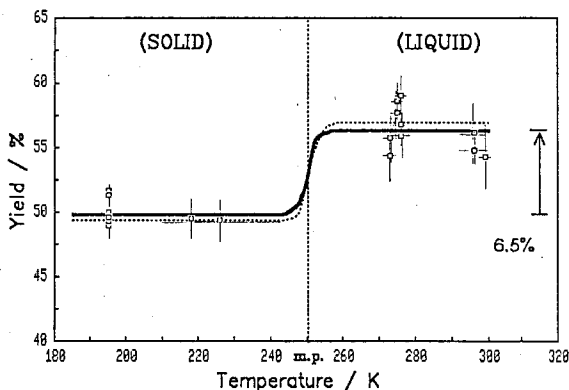


Fig.1 AMMONIA vs T in Prop-d₂ acid, (...d₆)

それぞれ、図1および2に示す。両図中の平滑曲線は、それぞれ、実線が Propionic-d₂ acid および点線が Propionic acid-d₆ における¹³NH₄⁺および¹³NO₂⁻に対応する。凍結相から液相への相変化に伴う¹³NH₄⁺の収率の増加(図1)は6.5±1.9%であり、これは¹³NO₂⁻の収率の減少、5.5±1.9%(図2)とほぼ相補関係にある。それぞれの図において、実線と点線は実験誤差の範囲内で一致する。

主要生成物以外では、C₂H₅CO¹³NH₂, [¹³N]Alanine および HC¹³Nの収率はいずれも照射温度にほとんど依存せず、それぞれ、

せんすいよしひろ, とむらけんじ

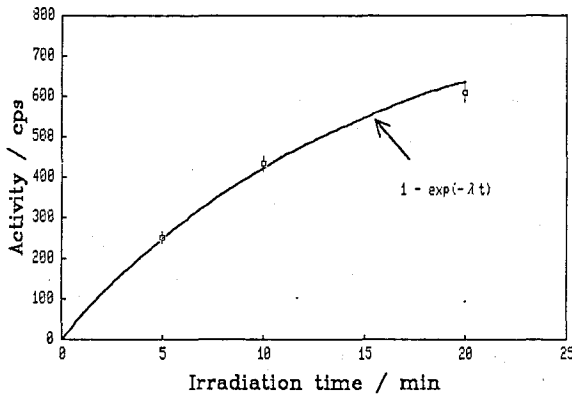
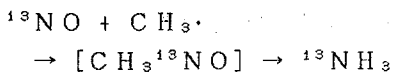


Fig.3 Dose dependence of total activity of N-13

μl 当りの ^{13}N 生成量と照射時間の関係を図3に示す。結果は飽和曲線にほぼ一致し、上記の取扱いが可能であることを確認できる。

図4および5に、それぞれ、 $^{13}\text{NH}_4^+$ および $^{13}\text{NO}_2^-$ の収率の照射時間依存性を示す。線量増加に伴い、 $^{13}\text{NH}_4^+$ 生成量は液体試料においては明瞭な、凍結試料では誤差の範囲をやや越える程度の増加を示した(図4)。他方、 $^{13}\text{NO}_2^-$ 生成量は明瞭に線量に反比例した(図5)。両 ^{13}N 化合物における線量効果は共に液体試料でより大きく現れている。これらの結果は先に演者らが提唱したターゲット分子の放射線分解による C_xH_y のような radical の生成とその radical と NO との反応 (Leidler & Stavelyらによる) を上記の相効果の説明に適用することを支持すると解釈できる。



(補、Welchらによれば、d 照射下の無水酢酸ナトリウム系において、 $0.1 \rightarrow 10$ eV/分子の線量増加で $^{13}\text{NH}_4^+$ 生成量の約40%が放射線分解を受ける。)

$11 \pm 1.2\%$ 、 $5.1 \pm 0.8\%$ および $1.3 \pm 0.5\%$ であって、Propionic acid- d_6 系の結果にはほぼ等しい。上記のように、Propionic- d_2 acid 系 [(H/D)比=3] と Propionic acid- d_6 系 [(H/D)比 $\approx 1/494$] との間では (H/D) 同位体効果を観測できなかった。

照射線量効果：以上の結果に基づいて、Propionic- d_2 と Propionic acid- d_6 を区別せずに Propionic acid- d_x として扱い、 ^{13}N 化合物生成の照射線量効果を調べた。

まず、同一照射条件下で得られた試料100

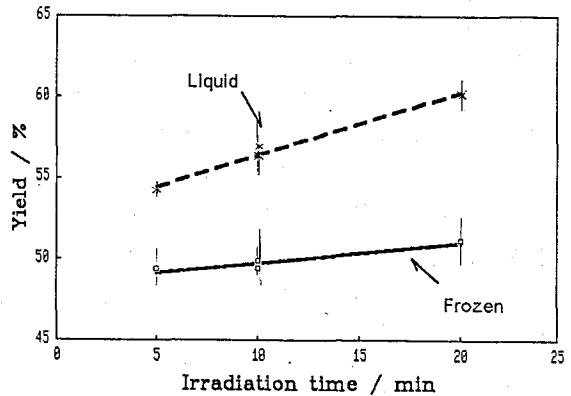


Fig.4 Dose effect on AMMONIA in prop. acid-dx

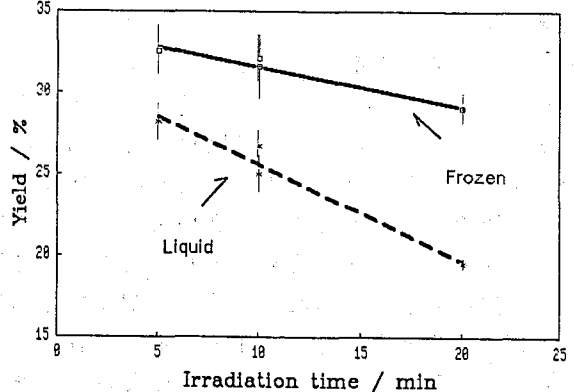


Fig.5 Dose effect on HNOx in prop. acid-dx

Reaction of ^{13}N in pile-irradiated carboxylic acid- d_x — Temperature and dose effects on the formation of ^{13}N -compounds in propionic- d_2 acid —

Yoshihiro SENSUI, Faculty of General Education, Rikkyo University

Kenji TOMURA, Institute for Atomic Energy, Rikkyo University

1B02

^{51}Cr ホットアトムの出現エネルギーに及ぼす錯体の大きさの影響
について

(立教大・原研、立教大・理^{*1}、立教大・一般^{*2})

○松浦辰男・竹縄英史^{*1}・鈴木得仁^{*1}・広田玲子^{*1}・佐々木研一^{*2}

1. はじめに われわれは (n, γ) 反応で生成するホットアトムの反跳エネルギースペクトルと、実験で得られる最小のリテンション (初期リテンション) から、その条件でホットアトムを生成するための最低のエネルギー (出現エネルギー) を種々の錯体について調べてきた。そして $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{dpm})_3$ についてはそれぞれ約 16eV、68eV であることを報告した。本報では、出現エネルギーに及ぼす錯体の大きさの影響を調べるため、同じく β ジケトン型錯体であるトリス (ベンゾイルアセトナト) クロム (III)、 $\text{Cr}(\text{bzac})_3$ 錯体およびトリス (ジベンゾイルメタナト) クロム (III)、 $\text{Cr}(\text{dbm})_3$ 錯体についてその出現エネルギーを求め、さらにこれを理論的に説明することを試みた。また出現エネルギーに及ぼす照射温度と影響についてもあわせて研究した。

2. 実験 $\text{Cr}(\text{bzac})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{dpm})_3$ 錯体はそれぞれ Collman ら (1961) の方法及び Gmelin に記載された方法により合成し、カラムクロマトグラフィーにより精製した。照射はこれらの錯体のそれぞれ 100 mg と 6.7 mg を、ベンゼンと (スカベンジャーとして Fe^{3+} イオンを含む) たエタノールを前者は 9 : 1 の割合、後者は 11 : 1 の割合にした混合溶媒 10 ml 中に溶かしたのについて、種々の温度 (室温 (RT)、氷温 (IT、約 -10°C)、ドライアイス温度 (DT)、液体窒素温度 (NT)) で、立教炉 F 孔で 2 分間行った。照射後の有機層を 0.25M シュウ酸溶液で 2~4 回振って分解種を抽出した後、 ^{51}Cr が有機層に残存している割合を求めることによりリテンションを測定した。出現エネルギーは、反跳エネルギースペクトルの積分により求められた「出現エネルギー-初期リテンション関係」から求めた。

3. 結果と考察 各錯体について得られた出現エネルギーは表 1 中に示した。またそれを錯体の配位子の大きさでプロットしたものを図 1 に示す。これから分かることは出現エネルギーは分子量の増加とともに、配位子内のベンゼン核の有無にあまり関係なく急激に増大している。われわれは、スカベンジャーの働きがいずれの錯体においても同じであるとの基本的仮定のもとに、この関係を理論的に説明せんとして、次のようなモデルを考えた。

(1) ホットアトムは分子の中心でその反跳エネルギーに応じた初期速度をもって生じ、分子内で他の原子・分子との衝突により減速してゆく。

(2) ホットアトムが最終的に静止した位置が分子外であればフリーな原子となるが、静止した位置が分子内であれば、その位置が中心部に近いほどリテンションになりやすい筈であるが、いま簡単のため分子内で静止すればすべてリテンションになると仮定する。

(3) ホットアトムが減速するときに受ける減速能は錯体の配位子の分子量に比例すると仮定する。

このとき出現エネルギーと配位子の分子量との関係は $E_0 \propto L^{2.67}$ となる。表 1 にはこの値をもあげてある。計算値と実測値はよく合っている。

照射温度の影響については、いずれの錯体で凍結溶液では極大値が現れている。

まつうらたつお、たけなわひでふみ、すずきとくひと、ひろたれいこ、ささきけんいち

表1. 出現エネルギーの分子量依存性とその理論的説明

錯体の種類	錯体の分子量 M	配位子の分子量 L	パラメータ $L^{2.67}$	パラメータ比	出現エネルギー (eV)	
					計算値	実測値
$\text{Cr}(\text{acac})_3$	349	99	2.128×10^5	[1]	[14.0]	14.0 ± 2.1
$\text{Cr}(\text{bzac})_3$	535	161	7.816×10^5	3.67	51.4	69.4 ± 3.3
$\text{Cr}(\text{dpm})_3$	601	183	1.094×10^6	5.14	72.0	71.0 ± 6.3
$\text{Cr}(\text{dbm})_3$	721	223	1.862×10^6	8.75	122.5	136 ± 25

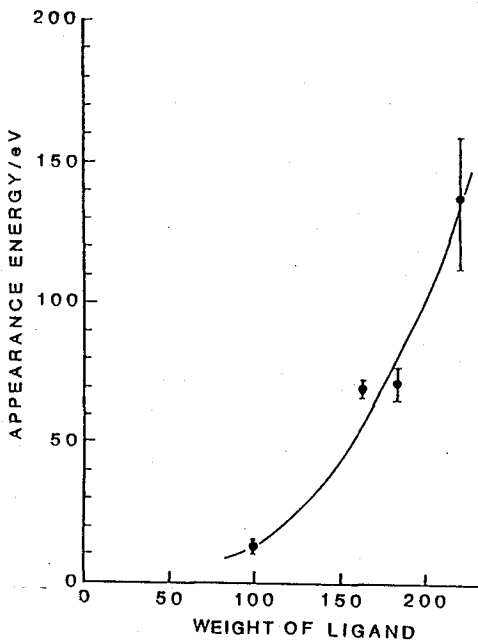


図1. 出現エネルギーと錯体配位子の分子量との関係

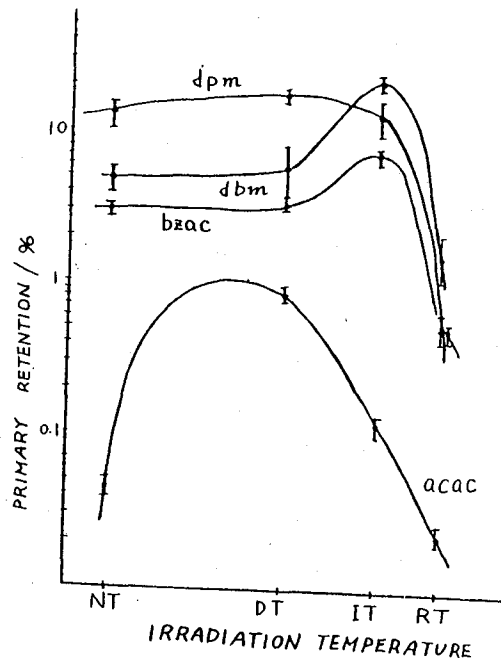


図2. 初期リテンションの温度依存性

EFFECT OF MOLECULAR SIZE ON THE APPEARANCE ENERGY OF ^{51}Cr HOT ATOM

Tatsuo MATSUURA, Institute for Atomic Energy, Rikkyo University

Hidehumi, TAKENAWA, Tokuhito SUZUKI, Reiko HIROTA, Faculty of Science, Rikkyo University

Ken-ichi SASAKI, Faculty of General Education, Rikkyo University

1B03

亜鉛濃縮同位体を用いた固相水溶性金属ポルフィリン錯体イオン会合系における反跳現象の解析
(筑波大・化, 日大工*) 〇 荘司 準, 沼田 靖*

1. 序 演者らはこれまで, 自分達の手で見出した微視的均一性の保証度の高い二成分系である, 固相水溶性金属ポルフィリン錯体イオン会合系に着目し, 中心金属や配位子の組合せを系統的に変えて, 制動放射線照射や熱中性子照射に供し, 生成核種の錯体生成に対する各素反応の寄与の度合いを求めてきた。現在は, $[M(TMPyP)][M'(TPPS)]$ ($TMPyP$ =テトラキス(4-N-メチルピリジル)ポルフィナト配位子の略, $TPPS$ =テトラ(p-スルホフェニル)ポルフィナト配位子の略)系をとりあげ, 中心金属M, M'を双方とも亜鉛とし, 且異なる濃縮安定同位体でそれぞれを標識して核反応を行わせることにより, 反跳に伴う錯体生成の主な筋道を少しでも明確にしようと試みているので, 得られている結果につき報告する。

2. 実験 1) 試料の調製 亜鉛の濃縮安定同位体は, 米国オークリッジ国立研究所製の $Zn-66$, $Zn-64$ (化学形はいずれも ZnO) を購入した。それぞれの同位体組成を第1表, 第2表に示す。

第1表 濃縮⁶⁶Znの同位体比

質量数	存在比(%)
64	0.86
66	98.41
67	0.20
68	0.53
70	<0.05

第2表 濃縮⁶⁴Znの同位体比

質量数	存在比(%)
64	99.50
66	0.27
67	0.063
68	0.17
70	<0.005

この亜鉛濃縮同位体を塩酸で処理して塩化物としたのち, 文献の方法により, 金属過剰の状態で購入した双方の無金属化合物と還流して, 各成分の標識錯化合物をつくり, ついで各標識錯体イオンの水溶液を等モルになるように合して数時間以上放置し, 生成した標識錯イオン会合体を濾取し, 洗浄・乾燥後, 照射に供した。

2) 照射 制動放射線照射は, 東北大学原子核理学研究施設の電子ライナックで, 白金コンバーターを用いて最大エネルギー50 MeVの制動放射線を8~9時間照射した。その際試料は冷室素気流で-130°C前後に冷却し, 未転換電子はスイープマグネットにより除去した。熱中性子照射は, 日本原子力研究所JRR-2炉気送管で, ドライアイスで冷却し, 3分間行った。

3) 化学分離と放射線測定 照射後の化学分離は, これまでこのような錯イオン会合体試料に適用してきたのと同様であるが, 照射試料を, Zn^{2+} 担体を含む氷冷した混合溶媒(3M NH_4Cl - 1M アンモニア水 - エタノールの1:1:2の混合物)に完全に溶解させたのち, イオン交換法とジエチルジチオカルバミン酸塩を用いる沈殿法とを併用して, 各成分錯体イオンを各のフラクションとして分離した。半導体検出器によるγ線スペクトルの

しょうじひとし, ぬまたやすし

測定から、制動放射線照射の場合は $^{66}\text{Zn}(\gamma, n)$ ^{65}Zn 反応で生成する ^{65}Zn と $^{64}\text{Zn}(\gamma, 2n)$ ^{62}Zn 反応で生成する ^{62}Zn についての錯体収率を、また熱中性子照射の場合は $^{64}\text{Zn}(n, \gamma)$ ^{65}Zn 反応によって生成する ^{65}Zn の錯体収率を求めた。

3. 結果と考察 得られた結果を第3表と第4表に示す。なお値の変動中は、計数誤差と重率として考慮した実験誤差である。

第3表 光核反応に伴う錯体収率(%)

試料	$[^{66}\text{Zn}(\text{TMPyP})]$	$[^{64}\text{Zn}(\text{TPPS})]$
Zn-65	3.0 ± 0.7	5.3 ± 0.7
Zn-62	2.5 ± 0.5	4.7 ± 0.6
フラクション	TMPyP	TPPS
Zn-65	4 ± 1	5 ± 1
Zn-62	4 ± 1	4.4 ± 0.2
試料	$[^{64}\text{Zn}(\text{TMPyP})]$	$[^{66}\text{Zn}(\text{TPPS})]$

第4表 (n, γ) 反応に伴う錯体収率(%)

試料	$[^{66}\text{Zn}(\text{TMPyP})]$	$[^{64}\text{Zn}(\text{TPPS})]$
Zn-65	2.4 ± 0.4	8.3 ± 0.8
フラクション	TMPyP	TPPS
Zn-65	3.1 ± 0.4	3.9 ± 0.4
試料	$[^{64}\text{Zn}(\text{TMPyP})]$	$[^{66}\text{Zn}(\text{TPPS})]$

光核反応の場合は、 ^{65}Zn 、 ^{62}Zn ともどちら側の成分錯体から生成しようと、その起源には関係なく、錯体収率は亜鉛(原子あるいはイオン)と配位子との親和性によってきまると言える。これは光核反応に伴う反跳エネルギーの大きさを考えれば、ほとんど全ての反跳原子は配位子との結合を切ると思われるので、妥当な結果と思われる。一方(n, γ)反応の場合には、TMPyP側のフラクションではあまり顕著ではないが、TPPSフラクションでは、 ^{65}Zn がTPPS側の錯体から生成する方が(すなわち、そのフラクション側の錯体から生成する方が)、反対側の錯体から生成する場合よりも、 ^{65}Zn のTPPS錯体としての収率はずっと高い。これはやはり(n, γ)反応に伴う反跳に際して、結合が切れないか、あるいは切れてもすぐもとの配位子と再結合してしまう自己完結型の“primary retention”の存在を示唆している。したがって(n, γ)反応に伴う反跳の場合は、結合を切って他の錯体の中心金属を結果的に置換する反応の存在を考慮すれば、錯体を生じる可能性のあるルートの数が多い方が、当然のことながら、大きな錯体収率を与えていることになる。本実験の場合、配位子が非常に大きいことが主因となって、生成放射能が弱く(特に制動放射線照射において)、錯体収率の変動中がかなり大きいので、こまごま差異をとりあげるのは危険であるが、上に述べたことは、一般的傾向としてよみとれると思われる。

A STUDY OF RECOIL BEHAVIORS IN SOLID WATER-SOLUBLE METALLOPORPHYRIN ION ASSOCIATES LABELLED WITH ENRICHED ZINC STABLE ISOTOPIES

Hitoshi SHOJI, Department of Chemistry, University of Tsukuba

Yasushi NUMATA, Department of Engineering, Nihon University

1B04

反跳インプラネーション反応による $\text{Rh}(\text{acac})_3$ の生成の特異性 ：ターゲット内ホット原子反応との比較

(東北大・理) ○宮川 篤・本間 弘一・関根 勉・吉原 賢二

【緒言】

演者らのグループでは、従来よりターゲット内で起こるホット原子反応と、外部からの打ち込みによる反跳インプラネーション反応との反応様式の相違点について研究を行ってきたが、その結果2つの反応の間にはいくつかの大きな違いが見いだされた。

その一つとして、インプラネーションによる中心金属置換収率が、ホット原子化学でいうリテンション値と比較して著しく大きいことが挙げられる。しかし、この事実を確認する実験を行う場合、2つの反応を独立に、しかも比較できる形でみなければならないため、実験系の選択に問題があった。そのためそれぞれの試料を独立させて比較を行っていた。

そこで今回は反跳源を Pd、捕集体を $\text{Rh}(\text{acac})_3$ とする系において $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 中での $^{103}\text{Rh}(\gamma, n)^{102}\text{Rh}$ 反応によるホット原子反応と、 $^{106}\text{Pd}(\gamma, p)^{105}\text{Rh}$ 反応によるインプラネーション反応を同一試料中で観察し、前述の相違点をより明らかなものとする事とした。

【実験】

試料は、マイラー膜上に真空蒸着法によって Pd 薄膜をつくり、その上に昇華法によって $\text{Rh}(\text{acac})_3$ の膜を反跳 Rh の飛程に対し無限厚となるようにつけた。

γ 線照射は、東北大学原子核理学研究施設にある ELINAC によって得られる最大エネルギー 50 MeV の制動放射線を用いた。その際の電子線の電流値は約 $100 \mu\text{A}$ で、照射中の試料の温度上昇を防ぐため $-100 \sim -130^\circ\text{C}$ に保ちながら約 7 時間の照射を行った。また、照射後は化学分離までドライアイス温度中で保存した。

化学分離は、捕集体をベンゼンで洗い落とした後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけて $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 成分とその他の部分に分け、それらに含まれる放射能を pure Ge 半導体検出器によって測定した。

【結果・考察】

捕集体中に存在する放射性 Rh 原子の総量に対する、放射性 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ の量の比を 2 つの同位体 ^{102}Rh , ^{105}Rh のそれぞれについて求め、それぞれを ^{102}Rh 収率、 ^{105}Rh 収率とすると、0.6%, 3% 前後という値が得られ、両者の間にかなり大きな違いがみら

みやかわ あつし、ほんま こういち、せきね つとむ、よしはら けんじ

れた。(Fig. 1)

^{102}Rh 収率の方は、そのほとんどがターゲット内の Rh 原子が核反応を起こした結果として生成した $\text{Rh}(\text{acac})_3$ の収率であるから、ターゲット内ホットアトム反応によるリテンション値とみることができる。これに対し ^{105}Rh 収率の方はターゲット中の Rh 原子起因ではなく、ターゲットの外からのみの同位体をみているため、インプラネーションによる中心金属置換反応の収率を反映していると考えられる。したがって、ホットアトム反応とインプラネーション反応の反応の様子を、同一照射条件において直接比較することが可能となった。

ここで問題となるのは、2つの同位体を用いたことから同位体効果による収率の違いがどれだけ現れるかということである。(n, γ) 反応の場合には、Cr や Ru といった系において、同位体効果が大きく観測されている。光核反応による系では、同位体効果は従来無視しうると考えられていた。最近、条件によって多少影響が出るという結果も得られている。しかし同位体効果だけでは本報告で得られたような大きな差は同位体効果で説明することはできない。

この両者の間にこれだけの大きな差が認められたことは、外部からの打ち込みによる反応の場合、反応を促進させるような要因が非常に大きくかかわっていることを明らかに示したものである。

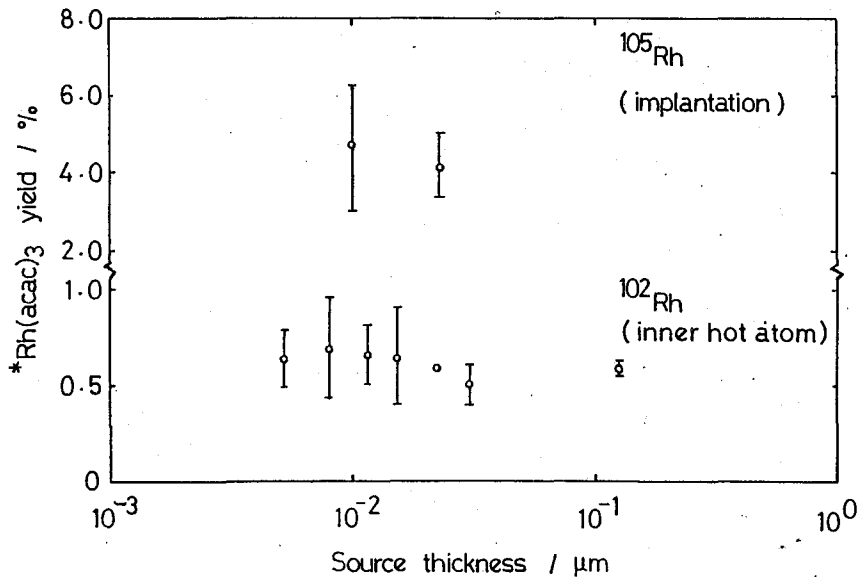


Fig. 1 Yields of $\text{Rh}(\text{acac})_3$ as a function of source film thickness

SPECIFIC FEATURES OF $\text{Rh}(\text{acac})_3$ FORMATION BY RECOIL IMPLANTATION REACTION IN CONTRAST TO INNER HOT ATOM REACTION

Atsushi MIYAKAWA, Koichi HONMA, Tsutomu SEKINE, Kenji YOSHIHARA
Faculty of Science, Tohoku University

(東北大・理) ○松江秀明、 関根勉、 吉原賢二

【緒言】

前報では、メタロセンの反跳挙動について検討し、低反跳エネルギー領域のホットアトムの Cage 反応について考察した。この結果、反応領域中に複数のメタロセン分子が関与していることを示した。本報では、これに加えて最近話題になっているシクロデキストリンに包接されているメタロセンについても考察した。なお本研究では、Fig.1 に示す β -シクロデキストリンを用いた。

【実験】

フェロセンの β -シクロデキストリン包接体(以下 FeCp_2 - β -CD)は高橋らの方法を用いて合成した。またルテノセンの β -シクロデキストリン包接体(以下 RuCp_2 - β -CD)も上と同様の合成法で合成した。ただしこの化合物合成の例は報告されておらず、元素分析、IR 等を用いて同定を行った。

照射は日本原子力研究所の原子炉 JRR-2 で熱中性子照射、東北大学原子核理学研究施設の 300 MeV LINAC の制動放射線照射を用いた。またすべての試料はドライアイス温度以下の低温において照射した。

照射後の分離は、単純なメタロセンについては前報と同様、シクロデキストリン包接体は Fig.2 のスキームに示すように行った。

【結果と考察】

Table 1 にメタロセンのそれぞれの収率を示す。ルテノセンの (n, γ) 反応の場合同位体効果が著しく現れている。しかしルテノセンの (γ, n) 反応ではほとんど同位体効果が現れていない。またインプランテーション反応ではいずれの場合も、著しい収率の増加が見られる。

Fig.2 にはメタロセンの β -シクロデキストリン包接体の分離スキームと溶離曲線を示す。 FeCp_2 - β -CD の $^{54}\text{Fe}(\gamma, 2n)^{52}\text{Fe}$ の場合にリテンションは Table 1 に示すフェロセンの値よりもかなり高い値が得られている。

まつえひであき、 せきねつとむ、 よしはらけんじ

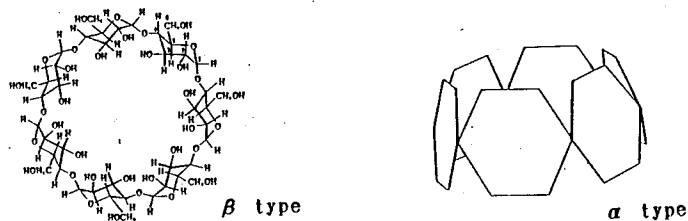


Fig. 1 Structure and overview of cyclodextrin

Table 1 Yield of metallocene

Target	Nuclear Reaction	Yield(%)	Impantation Reaction	
			Reaction	Yield
FeCp ₂	⁵⁵ Fe(n, γ) ⁵⁵ Fe	14.8 ± 0.1		
RuCp ₂	¹⁰¹ Ru(n, γ) ¹⁰¹ Ru	10.6 ± 0.1	Ru(γ, n) ¹⁰¹ Ru + FeCp ₂	50 ± 1
	¹⁰² Ru(n, γ) ¹⁰² Ru	12.8 ± 0.1	⁵⁴ Fe(γ, 2n) ⁵⁴ Fe + RuCp ₂	30 ± 2
	¹⁰⁴ Ru(n, γ) ¹⁰⁴ Ru	11.8 ± 0.3		
OsCp ₂	¹⁹⁰ Os(n, γ) ¹⁹⁰ Os	7.0 ± 0.2 ^a		
FeCp ₂	⁵⁴ Fe(γ, 2n) ⁵⁴ Fe	19.0 ± 0.8		
RuCp ₂	Ru(γ, n) ¹⁰¹ Ru	6.6 ± 0.1		

*LINAC

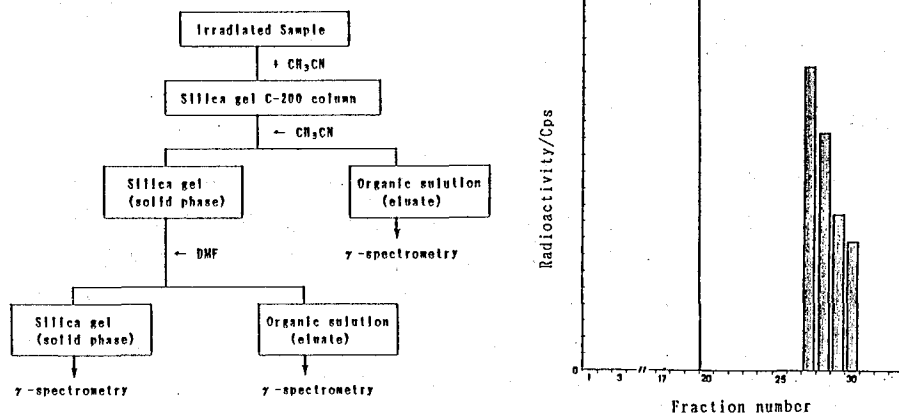


Fig. 2 Chemical separation and elution profile of irradiated FeCp₂-β-CD

CHEMICAL BEHAVIOR OF RECOIL ATOMS IN METALLOCENES AND THEIR INCLUSION COMPOUNDS

- CONSIDERATION ON THE REACTION ZONE

Faculty of Science, Tohoku University

Hideaki MATSUE, Tutomu Sekine, Kenji YOSHIHARA

(東北大理) ○新海裕美子、伊澤郡蔵、大森巍、吉原賢二

1. 序言

反跳トリチウムの反応は気相系ではよく研究されているが、固相系での研究は少なく、とくに薄膜を使用した研究はわれわれが最近ではじめて着手したものである。この方法では気相中で生じた反跳トリチウムのエネルギーコントロールはモデレーターの ^4He によっておこない、かつ熱ラジカル反応はスカベンジャーによっておさえることができる利点がある。

本研究では薄膜状のトランススチルベンとベンゾインに対する反跳トリチウムインプラント原子の反応を研究し、従来知られていなかった反転機構などを明らかにした。

2. 実験

トランススチルベンは和光純薬特級試薬、S(+) ベンゾインは Aldrich 社製（光学的純度 99%以上）のものを用いた。これらをマイラー膜上に薄膜状に塗布した。

照射は日本原子力研究所 JRR-4、T パイプによって低温照射（ドライアイス温度）を行った。 ^3He を入れて $^3\text{He}(n,p)^3\text{H}$ をトリチウム生成核反応とし、薄膜にトリチウムをインプラントした。このさい必要に応じてモデレーターとして ^4He 、スカベンジャーとして O_2 を系に混入した。低温照射によりターゲットの分解がおさえられた。

またベンゾインの光学分割はダイセル化学工業キラルセル OD を用いる高速液体クロマトグラフィーによっておこなった。

3. 結果と考察

本研究ではとくに薄膜表面におけるトリチウムのエネルギー（インプランテーション・エネルギー）と親化合物（および反転化合物）の収率との関係に興味ある結果が得られた。

Fig.1 にトランススチルベンにおける親化合物収率とトリチウムの平均運動エネルギーの関係を示す。明らかにエネルギーが増すにつれて収率は低下していることがわかる。

このような収率 vs エネルギー曲線は Fig.2 に示す S(+) ベンゾインの親分子収率にも同様にあらわれている。S(+) ベンゾインの場合には反転収率は逆にトリチウムの運動エネルギーの増加とともに増加することがわかる。

反転の現象は従来は Walden 反転の機構が知られているが、この系での Walden 反転の可能性は 0.3%以下であり実験値を説明できない。また cage 効果による反転も少ないものと考えられる。したがってここで観測された反転はトリチウムがベンゼン環にとらえられるときの高エネルギー状態から、全体にエネルギーがゆきわたるときに起こるものと考えられる。このような非 Walden 型の反転は本研究ではじめて見いだされたものである。

しんかいゆみこ、いざわぐんぞう、おおもりたかし、よしはらけんじ

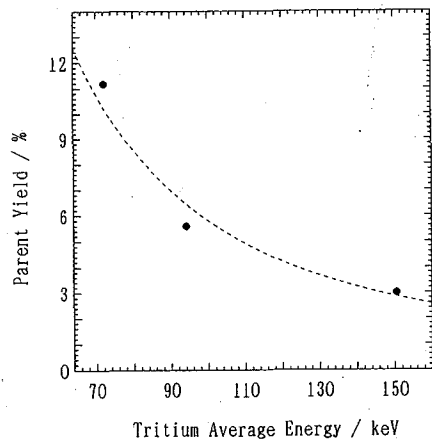


Fig. 1: Average kinetic energy of T vs. parent yield in trans-stilbene.

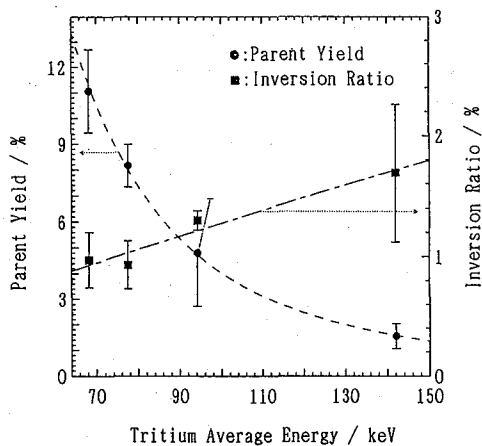


Fig. 2: Average kinetic energy of T vs. parent and inversion yields in S(+)-benzoin.

REACTION OF RECOIL IMPLANTED TRITIUM WITH STILBENE AND BENZOIN
USING A THIN FILM TECHNIQUE

Faculty of Science, Tohoku University,

Yumiko SHINKAI, Gunzo IZAWA, Takashi OMORI, Kenji YOSHIHARA

(原研) ○荒殿保幸、佐川千明、中島幹雄、古川勝敏、北條喜一、
佐伯正克

1. はじめに

演者らは、これまで進めてきた反跳 T^+ 及び反跳 He^{2+} 及び加速イオンと固体との相互作用に関する研究の過程に於て、高速粒子の固体内での減速過程で形成するホットゾーン内での高温放射線化学反応の重要性を指摘してきた¹⁾。原子炉照射に代わり、加速器を利用して、打ち込みイオンの種類やエネルギーを適当に選択し、転換電子法 (CEMS)、散乱X線法 (XMS) 透過法 (TMS) 等のメスバウア分光法とXPSやAESを組み合わせることで非破壊で反応生成物のdepth profileを観察することによって、対象元素や深さ分解能に限界はあるものの、入射粒子の誘起する化学反応に関して、表面からバルクにわたる検討が可能である。前回の本討論会に於ては、高速粒子の固体内反応の解明とそのエネルギー変換への利用の一環として、鉄の酸化還元サイクル利用による化学エネルギー (水素) の発生についての概念を紹介するとともに、実験の手始めとして、 $\alpha\text{-}^6\text{LiFeO}_2$ の熱中性子照射により生成する反跳 T^+ 及び反跳 He^{2+} によってマグネタイトの生成することを報告した²⁾。今回は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト) 及び Fe_3O_4 (マグネタイト) に対する40 keV、Heイオンの照射効果について報告する。

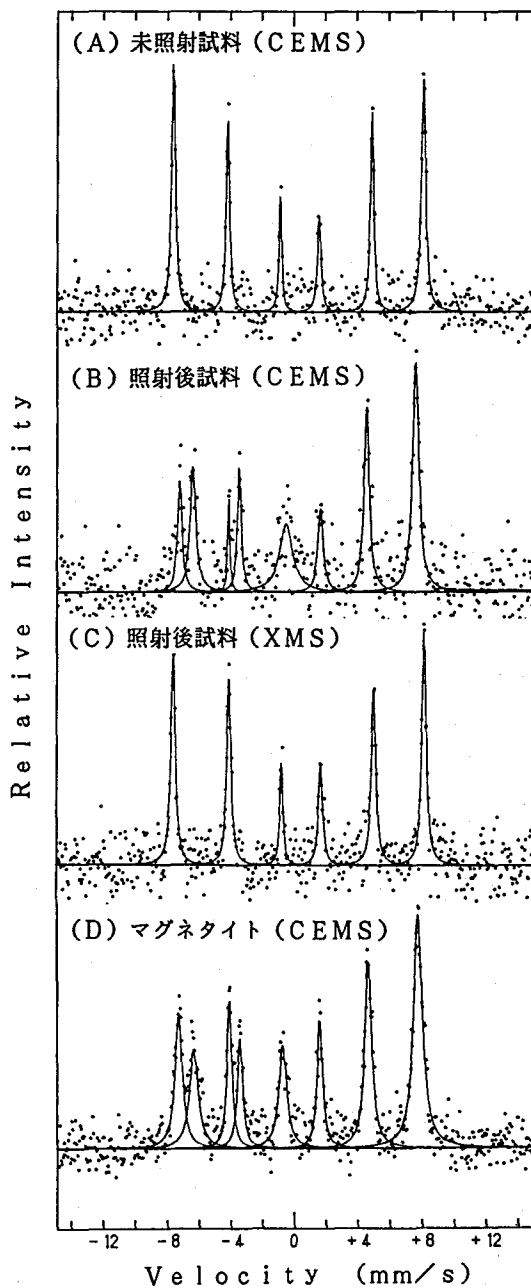
2. 実験

試料は、フルウチ化学 (株) 社製のターゲット用ヘマタイト及びマグネタイト (それぞれ純度99.9%以上) を、約2 cm x 2 cm x 0.4 mm に加工したものをを用いた。照射中のチャンパー内圧力は 10^{-4} Pa、イオン電流は100 μ A、照射時間は1時間である。従って、照射イオン数は、 2.2×10^{18} である。照射面積は約0.8 cm² (円状) で、照射中のターゲットの温度は50°C以下であった。照射終了後室温まで冷却させ試料を取り出しイオンの打ち込み深さ方向の化学状態の変化を検討するために、CEMS、XMS、TMSにより、メスバウアスペクトル (MS) を測定した。測定装置は、米国Ranger社製MS-1200である。

3. 結果と考察

ヘマタイトの照射によるMSの変化を図に示す。ヘマタイトの場合には、CEMSに於て、照射前と全く異なるスペクトルが観察され、そのピーク速度、強度共に (D) のマグネタイトの標準スペクトルに一致する。酸化物のイオン照射に伴う化学状態の変化に関しては、多くの研究例が報告されているが、これまでの研究では化学状態分析に表面分析装置であるAESやXPSを利用していることからその情報深さは数nmである。TRIMコードによる計算では、入射Heの平均投影飛程は330 nmである。転換電子の平均脱出深さ (情報深さ) は約100 nmであることから、高速のHeイオンにより、表面から少なくとも飛程の約1/3までの部分が還元されたことになる。一方、(C) のXMSにおいてスペクトルの変化が見られないのは、6.4 keV散乱X線の検出深さは約20 μ mとイオンの打ち込み深さの数十倍であり、母材からの信号強度に対し、生成物からの信号が相対的に弱すぎるためである。一方、マグネタイトでは、照射試料のCEMS、XMSおよび、TMSいずれのスペクトルも未照射試料と全く同じであり、

あらとのやすゆき、さがわちあき、なかしまみきお、ふるかわかつとし、ほうじょうきいち、
さえきまさかつ



ヘマタイトの照射に伴うMSの変化

STUDY ON CHEMICAL EFFECTS OF ION IRRADIATION OF α -Fe₂O₃ AND Fe₃O₄ BY MÖSSBAUER SPECTROMETRY

Department of Chemistry, Japan Atomic Energy Research Institute,
 Yasuyuki ARATONO, Chiaki SAGAWA, Mikio NAKASHIMA, Katsutoshi FURUKAWA,
 Kiichi HOJOU, Masakatsu SAEKI,

照射にともなう化学変化は観察されなかった。イオン照射酸化物表面のXPS観察から、一般的には還元種の生成しやすいことが知られており、酸素の選択的スパッタリングによる還元反応であるとして一部説明されている³⁾。しかしながら、同じ鉄の酸化物である α -Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeOの中でも、FeOのみ還元されにくい等必ずしも選択的スパッタリングでは説明できない実験結果もあり⁴⁾、この様な現象に対して、入射イオンの種類やそのエネルギーとの関係、化合物の生成熱や蒸気圧との関係などが論じられているが、その原因は明確ではない。本実験結果は、表面から約300nmにわたるHeイオンの減速過程に於て、比較的深い層においても、ヘマタイトの還元反応が起こること及び同じ酸化物であるヘマタイトとマグネタイトの間で反応性に違いのあることを示しており、表面に於けるFeOの特異的挙動の場合と同様にイオン衝撃下でdisplacementされた原子の再結合過程等の重要性を示唆していると思われる。

文献

- 1) Y. Aratono, M. Nakashima, M. Saeki, E. Tachikawa, and M. Miyazaki, Proc. Inter'l. Symp. Adv. Nucl. Energy Res. Feb. 15-16, 1989 PP. 332-340.
- 2) 荒殿、佐川、中島、佐伯、佐藤、第33回放射化学討論会講演予稿集、1B16 (1990. 10. 広島)
- 3) 小宮山、IONICS, pp. 1-6 (1985. 7).
- 4) R. Kelly, Nucl. Inst. Methods, 149, 553 (1978).

(新潟大・理)橋本哲夫・○坂井 正・坂上修栄

【はじめに】 天然石英における熱蛍光(TL)発光現象には、大別して赤色・青色を示すもの2種類と、吸収線量の増加にともなって赤色から青色へ変化するような石英群があり、赤色TLは火山噴出物起源、青色TLを示すものは深成岩起源、中間的なTLを示すものはペグマタイト起源の石英に由来することをこれまで報告してきた¹⁾²⁾³⁾。

このTL発光現象の赤色・青色発光の原因を追究することを主たる目的としているが、これまでの基礎研究の結果から、主に不純物および格子欠陥が原因ではないかと考えてきている。そこで今回は、石英類の熱処理による熱蛍光特性の観察から、不純物や格子欠陥に関する情報を得ることを目的とした。

【実験】 それぞれ典型的なTL色を示す数種類の天然石英と、それらの試料を1100℃で100時間熱処理したものについて、⁶⁰Co γ 線で既知線量照射して、各試料の三次元TLスペクトル(波長・強度・時間)を極微弱光瞬間分光システム(Intensified Multichannel Photospectrometer, 以下IMUC)を使用して測定した。さらに発生色と関連し天然での混入が考えられる、希土類元素、NaおよびAlをそれぞれドーブした合成ガラスを作製し同様に測定した。それぞれ約10mgの試料を用い、試料の加熱には自作の位相制御回路を用いヒータを50~400℃まで1℃/Sの昇温速度で加熱し、1秒ごとにデータとして取り込んだ。1回の測定で350個のスペクトルが得られ、それらのデータ解析により波長や温度に関するTL特性から試料相互間の比較検討を行った。

【結果】 IMUCシステムの使用により、通常グローブから観察されるような測定時間による発光の増減を考慮することなく、極微弱なTL発光に対してもオンライン状態でのスペクトル測定が可能となった。その結果、合成ガラスについては、ドーブした各希土類元素由来の固有な線スペクトルを示すことがわかった。さらに希土類元素とともにAlをドーブしたものについては、そのスペクトル自身は変わらないものの、発光量が著しく増大することがわかった。このことは、Alが何らかの形でホールを安定化させTL発光の増強作用を担っているものと考えられる。

またそれぞれ典型的なTL発光特性を有する数種類の天然石英およびそれらを1100℃で100時間熱処理したものについて測定を行った。まず典型的な赤色TL特性を有する田沢湖産の石英についての三次元スペクトルの結果を図1(a)(b)に示す。これより天然石英に既知線量照射したもの(a)については、高温側(250℃以上)で620nm付近に幅広いピークを持ち、合成ガラスに希土類元素をドーブして得た線スペクトルとは明ら

はしもとてつを・さかいただし・さかうえしゅうえい

かに異なっていた。一方熱処理したもの(b)については、赤色ピークがそのまま増強するとともに、青色領域に相当する400~480 nmにわたって幅広いピークも生長して来ることがわかった。この熱処理による青色ピークの現出は、赤色TL特性を有する他の天然試料についても定常的に観察された。

次に典型的な青色TL特性を有するマダガスカル産の石英について三次元スペクトルの結果を図2(a)(b)に示す。これより熱処理なし(a)については、低温側(180°C付近)および高温側(320°C付近)の480 nmに幅広いピークを持ち、この試料を熱処理したもの(b)については青色の低温側ピークは消失し、高温側(320°C付近)の480 nm以外に赤色領域に相当する620 nmに相対的により高いピークが現出するという興味深い結果が得られ、一部高温型石英化することが示唆された。

現在、IMUCシステムを用いた測定を重ねるとともに、ESR測定を行うなどして詳しく検討しているところである。

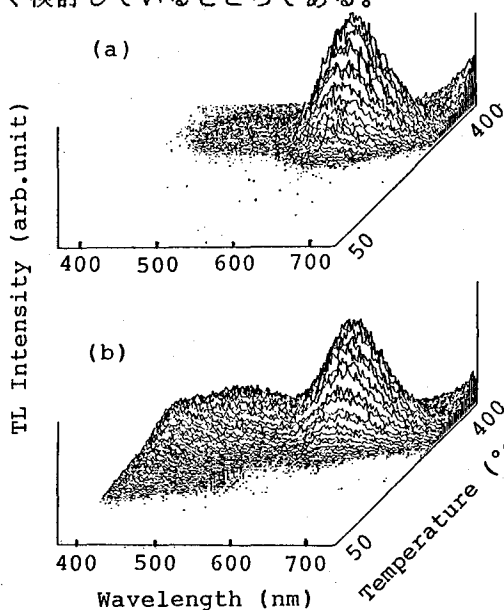


図1. 田沢湖産石英の三次元スペクトル
(a) 熱処理なし
(b) 熱処理あり(1100°Cで100時間)

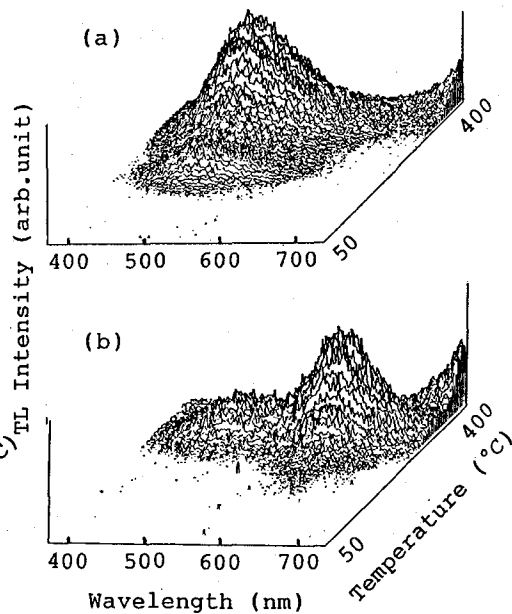


図2. マダガスカル産石英の三次元スペクトル
(a) 熱処理なし
(b) 熱処理あり(1100°Cで100時間)

- 1) T. Hashimoto et al., *Geochem. J.*, **20**, 111 (1986). 2) T. Hashimoto et al., *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **11**, 229 (1986). 3) T. Hashimoto et al., *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **13**, 57 (1987).

DEPENDENCE OF THERMOLUMINESCENT PROPERTIES FROM NATURAL QUARTZES ON ANNEALING TREATMENTS

Tetsuo HASHIMOTO, Tadashi SAKAI, Shuei SAKAUE (Faculty of Science, Niigata University)

1. 天然石英における熱蛍光(TL)発光現象の主な原因として、含有不純物や格子欠陥が考えられている。特に青色TL発光を示す石英については、合成石英ガラスの実験とESR測定結果からAl正孔と格子欠陥に由来する E_1' センターが主たる発光要因であることを報告してきた¹⁾²⁾³⁾。こうした不純物の含量や格子欠陥濃度は石英の他の物性にも変化をもたらしていると考えられる。そこで天然水晶薄片を用い、石英物性のうち、 α 相から β 相への2次相転移点の情報が得られる定圧比熱(C_p)変化、不純物原子、ESRや振動数変化特性に着目し、TL特性との関連を調べたところ興味深い結果が得られたので報告する。

2. 典型的な青色TLを示すマダガスカル産水晶(石英)薄片(Zカット, 約0.2mm厚)に蛍光X線分析装置で5分間X線照射し、TLカラー写真(TLCI)を撮影したところ、結晶成長にともなうTL強度を青色TLの濃淡として確認できた。同一試料を再度X線照射し、TLCIをもとに破断面に沿って約2~5mgに小片化したものについてTLグローブを測定した後、同一試料片を光交流比熱測定装置(真空理工KKACC-1型)を用い30~587°Cの温度領域で C_p 測定を行った。また同一試料片について、不純物としてのAlの定量をも中性子放射化分析法で行った。この際 $^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$ 反応を避けるため熱中性子カラム(KUR黒鉛設備)による照射を行った。さらに同一試料のいくつかおよびATカット水晶片につき ^{252}Cf 線源で一定時間照射し、人工的に格子欠陥を形成した試料について C_p や振動数の変化を調べた。ESRの測定は、TLCIパターンをもとに、TL発光の異なる部位をカットし、粉碎後X線照射し、室温および液体窒素温度下で行った。

3. TLCI観察の結果、中心部の発光が極弱く外側へ向かうにつれ発光強度を増し、最外部で最強となる層状のTL発光パターンを示すものが多かった。また、光交流比熱測定法を用いることにより、TL発光強度の測定に引き続いて同一試料薄片で C_p 変化の様子をも精度よく観察できた。TL発光量と573°C付近の C_p 変化ピークに相当する $\alpha - \beta$ 相転移温度の間には、図に示すような相関性が昇温・降温測定ともに得られ、一般にTL発光量の多い石英はその相転移温度が高くなることがわかった。更に転移点付近の C_p ピークパターンについては、昇温・降温測定によるピーク幅とTL発光量の間に関連性が得られ、特に降温測定においては良好な相関性を示す結果が得られた。この結果から石英

はしもとてつを・なかだむつひろ・しらいのふとし・さかいただし

の転移点付近の比熱ピーク幅は、不純物や格子欠陥の分散状態や結晶性に関係していると考えた。しかしながらTL発光量と昇・降温ピークからの転移温度差の間には明らかな相関性は見い出せず、従来の報告とは矛盾する結果が得られた。

また、放射化分析から得られたAl濃度とTL発光量との間には、大まかにAl濃度に応じたTL量の比例性は見られるものの細部に亘っては必ずしも比例しておらず、TL発光に関与する不純物としてはAlのみではなく、他の不純物とともにある種の格子欠陥も関与しているのであろうと考えた。

一方、 ^{252}Cf 照射による核分裂片由来の格子欠陥を有する石英については、ピーク幅が照射前に比べて著しく広がる傾向にあり、繰り返し測定により照射前の値への回復を示す傾向が見られた。このことからCp曲線の回復現象を調べることで、不純物以外の格子欠陥由来の寄与を実験的に追うことが出来た。振動数に関しても核分裂片の照射により明らかな減少傾向が見い出された³⁾

一方、ESR測定の結果からは、 E_1' センターの強度は明らかにTL発光量と正の相関性を示しており、 α - β 転移温度上昇とも一致していた。更に液体窒素温度下で測定したAl正孔センター強度もTL発光量と正の応答性を示していることから、含有不純物がTLのみならず α - β 転移温度に大きく寄与していることが確認出来た。

これらの同一水晶薄片での結果から、熱水の温度と其中的の不純物が、水晶の層状結晶成長において不純物添加量を左右しており、その結果石英の種々の物性値変動をもたらしていると結論できた。

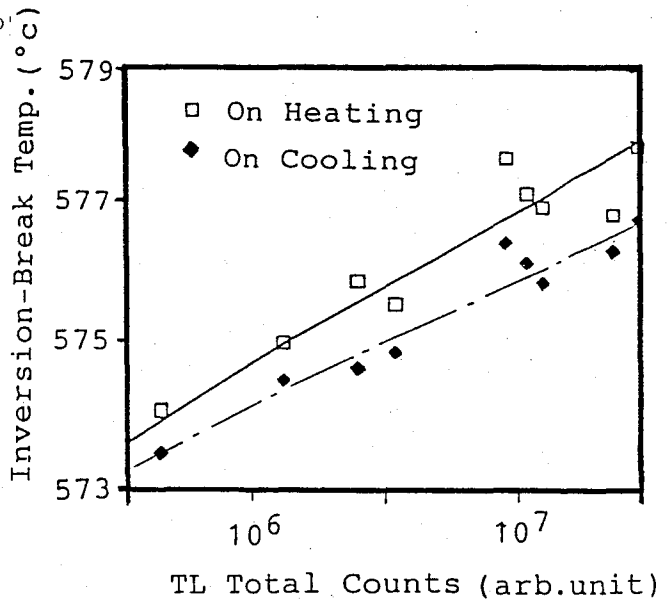


図. TL発光量と転移温度の関係

1) Hashimoto et al., Proceedings of Intern. Symp. on Advanced Nuclear Energy Research, 478 (1989).

2) 橋本・久保田・坂井, 地球, 12, 80 (1990).

3) 橋本・中田・坂井, 放射線, 印刷中 (1990).

CORRELATION OF TL-PROPERTIES OF QUARTZ CRYSTAL SLICES WITH α - β INVERSION TEMPERATURES, IMPURITIES, ESR, AND FREQUENCY CHANGES
Tetsuo HASHIMOTO, Mutsuhiro NAKADA, Nobutoshi SHIRAI, Tadashi SAKAI (Faculty of Science, Niigata University)

【序】 正ミュオン(μ^+)の物質の内部場のプローブとしての有用性が認識されつつあるが、凝縮相での μ^+ の化学的挙動については不明な点も多い。演者らは金属錯体中での μ^+ の挙動の研究を μ SR法によって行なってきた。その結果遷移金属の錯体中に打込まれた μ^+ は反磁性 μ^+ (遊離のMuやMuラジカルなど、Muを含む常磁性化学種を形成していない μ^+)の状態を形成し易いことが明らかとなった。不飽和結合をもつ有機化合物は高い収率で遊離のMuやMuラジカルを生成する。そこで不飽和な配位子をもつ遷移金属錯体中で μ^+ がとる化学形を調べ、また対称性の高い錯体の分子運動等を μ^+ でプローブする目的で、遷移金属のヘキサシアノ錯体中での μ SR実験を行なった。 $K_3[Fe(CN)_6]$ と $K_3[Co(CN)_6]$ については前回の討論会で報告したとおり、Co錯体ではMuを含む常磁性の化合物が生成し、反磁性 μ^+ のスピン偏極度はCoの核磁気モーメントによって緩和するのに対して、同型のFe錯体では室温から12Kまでまったく常磁性ミュオン種の生成は認められず、また常磁性の錯体の常識に反して μ^+ のスピン偏極度の緩和も観測されなかった。今回は $K_3[Cr(CN)_6]$ と $K_3[Mn(CN)_6]$ を対象とし、Cr錯体では室温で、Mn錯体では室温から6Kの間で μ SR実験を行なった。

【実験】 $K_3[Cr(CN)_6]$ および $K_3[Mn(CN)_6]$ は通常の方法に従って合成した。加熱による分解を避けるために、真空ポンプを用いて水溶液を濃縮し再結晶を行った。錯体粉末を赤外用錠剤成型器で30mm ϕ の板状にプレスし、数枚重ねて約2gcm⁻²の試料を作成した。 μ SR実験は高エネルギー物理学研究所内にある東京大学理学部中間子科学研究センターの μ 2ポート(後方 μ^+ ビーム)で行なった。低温実験ではヘリウムフロー型クライオスタットのコールドヘッドに固定したAl板に試料を貼り付けて μ^+ ビームを照射したが、試料の熱伝導性が悪いので、一端をコールドヘッドに取り付けたAlフォイルと試料をスタックした。零磁場下での測定ではヘルムホルツコイルを用いて地磁気や周囲の磁場の影響を補正し、試料付近の残留磁場を20mG以下にして実験を行なった。

【結果と考察】 $K_3[Mn(CN)_6]$ 図1に室温および6Kの $K_3[Mn(CN)_6]$ での横磁場45G下のミュオンスピン回転スペクトルを示す。ここで見えているものは反磁性ミュオン種である。CoやFeの錯体と異なり反磁性ミュオン種は、 μ^+ のスピン偏極度の緩和がかなり速いもの(成分I)とほとんど緩和しないもの(成分II)の二種類存在している。成分Iについては緩和速度は1 μ s⁻¹程度と思われるが、今回の実験を行なった実験ポートはプロンプトピーク以外にt=0.4~0.6 μ s付近に第二のピークがあるために、この成分に関してのよいフィッティングは困難であり収率や緩和速度を定量的に議論することはできない。しかしIとIIの収率(入射した全 μ^+ に対する割合)の和は0.6~0.7程度で1.0より小さく、Muを含む常磁性化学種が存在していることを示しており、Co錯体と同様にシアン基由来するMuラジカルが生成していると推定される。

くぼけんや しおやすのりこ みしまけんじ やまだやすし とみながたけし
にしやまくすお ながみねかねただ

成分IIには試料とスタックしたAlからのシグナルが混ざっているが(本実験の温度範囲ではAl中の μ^+ はすべて反磁性ミュオンで、スピン緩和しない)、室温での試料のみのスペクトルとの比較からAlの寄与を見積って差引き、残りの部分の収率の温度変化を示したものが図2である。120K以下では収率が温度とともに小さくなって行き、Co錯体の場合と同様に常磁性ミュオン種の中には低温では μ SR法の観測時間にかかる程度の寿命をもつが、室温ではより安定な反磁性ミュオン種に速やかに変化するものがあると考えられる。

$K_3[Mn(CN)_6]$ は本実験の温度範囲で常磁性なので μ^+ スピンは指数関数型の緩和を示すはずだが成分IIではスピン緩和がFe錯体と同様認められないのは、 μ^+ が入射することによって一部の錯体に化学変化が起こり反磁性の化合物になった可能性が示唆される。変化しなかった部分は常磁性のまま残り成分Iを与えると考えられる。成分Iが常磁性化合物の環境にあることは縦磁場100Gをかけてもスピン緩和がデカップリングされないことから支持される。

$K_3[Cr(CN)_6]$ $K_3[Cr(CN)_6]$ の室温での横磁場回転スペクトルは一成分で説明され、反磁性ミュオンの収率は0.45で常磁性ミュオン種の生成が認められた。またミュオンスピンの偏極度は指数関数型に減衰し反磁性ミュオン種は常磁性化合物の環境にあることを示した。

以上のように遷移金属のヘキサシアノ錯体ではFeを除いて室温で常磁性ミュオン種の生成が認められ、シアノ基の効果が現れていると考えられる。今後Fe錯体については他の金属の錯体との混晶系での実験を予定している。

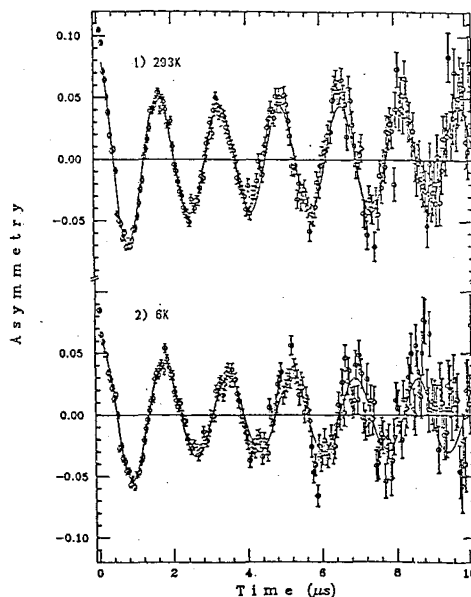


図1. $K_3[Mn(CN)_6]$ 中のミュオンスピン回転スペクトル(横磁場45G), 1)293K、2)6K

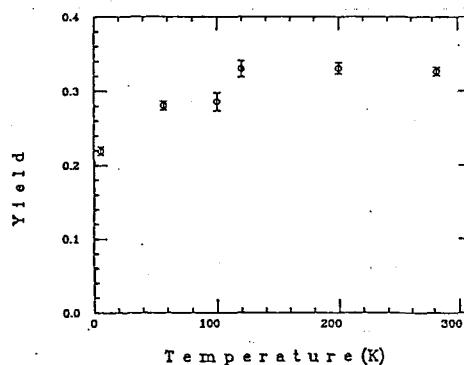


図2. $K_3[Mn(CN)_6]$ でのスピン緩和しない成分の収率の温度依存性

POSITIVE MUONS IN HEXACYANO COMPLEXES OF TRANSITION METALS

M. Kenya KUBO, Noriko SHIOYASU, Kenji MISHIMA, Yasushi T. YAMADA,
Takeshi TOMINAGA, Kusuo NISHIYAMA, Kanetada NAGAMINE
Faculty of Science, the University of Tokyo

(名大理、阪大理^A、高工研^B、京大工^C、追手門学院大^D、京大原子炉^E)
 ○新帯淳一朗、篠原 厚、成田 緑、古川路明、斎藤 直^A、三浦太一^B
 吉村喜男^B、大平俊行^C、今西信嗣^C、藤原一郎^D、岩田志郎^E

〔はじめに〕 負中間子が物質中で静止すると、物質中の原子(分子)に捕獲され、中間子原子(分子)を形成する。 π^- 捕獲の際には物質中に含まれる結合エネルギーの低い電子が大きな役割をはたしていると考えられる。われわれのグループでは、これまでに簡単な分子について π^- 捕獲比を測定し、その捕獲比の変化から π^- の捕獲機構を調べてきた。¹⁾ 現在、次のステップとしてこれまでより複雑な化学形をしたアセチルアセトナト錯体に注目し、配位結合や立体構造の違いによる影響を調べている。前回の討論会では中心金属の原子番号の増加にしたがって金属への捕獲率が阻害されているという結果を報告した。²⁾ しかし、その実験では空気中の酸素の寄与など種々の補正が不完全だったため結果の信頼性に問題があった。そこで測定システムに改良を加え再度測定を行ったのでその結果を報告する。また、この結果を用いて、簡単な分子についてかなり有効であった巨大中間子分子(LMM)モデルのより複雑な系への適用もしくは拡張を試みる。

〔実験〕 測定実験は高エネルギー物理学研究所の12GeV陽子シンクロトロン π^- ムチャネルで行った。前回までの問題点となっていた空気中の酸素の寄与を完全に除去するためヘリウム雰囲気中で測定が可能なチェンバーを作製した。さらに、PS-4のシンチレータを薄くし、チェンバーの中に設置したことにより、S/Nの向上を図った。また、X線の自己吸収を改善するため薄いセルフサポートの試料をプレスにより作製し、2枚をV字型において実効的な厚みを増した。今回使用した測定システムの概略を図1に示した。測定方法はこれまでと同様で³⁾、測定時の実験条件は次の通りである。

- ビーム強度： $8.3 \times 10^3 \pi^-/\text{pulse}$ (at $\sim 4.2 \times 10^{11}$ protons/pulse)
- 測定時間： 8~24h/試料
- 試料： $M(\text{acac})_x$ 、 $[M=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}]$ 、 $x=2$ or 3
 $\sim 0.2\text{g}/\text{cm}^2$ 厚、 $4 \times 4\text{cm}^2$ 、 $\times 2$ 枚

試料としたアセチルアセトナト錯体は十分に乾燥させ、結晶水を含むものについては減圧加熱して結晶水を完全に脱水した。

〔結果および考察〕 各元素への捕獲率は測定により得られたバイオンックX線スペクトルから求めたX線強度比と我々のグループで測定した蛍光収率を用いて求めた。その際に、有限の大きさを持つ試料の立体角や、バイオンックX線の試料中での自己吸収をモンテカルロ法により補正した。

得られたアセチルアセトナト錯体の π^- 捕獲比($R(O/C)$ と $R(M/C)$)を図2および図3に示した。 $R(O/C)$ については、若干中心金属の原子番号が増えるにしたがって値が減少する傾向

しんたいじゅんいちろう、しのはらあつし、なりたみどり、ふるかわみちあき、
 さいとうただし、みうらたいち、よしむらよしお、おおだいらとしゆき、
 いまにしのおつぐ、ふじわらいちろう、いわたしろう

にあるが、誤差を含め有為であるとは言い難い。またR(M/C)についてはLMMモデルで計算した値とは違っており、前回の結果と同じ傾向がみられた。今後、LMMモデルで得られた電子分布と、分子軌道法によるものとを比較し考察する予定である。

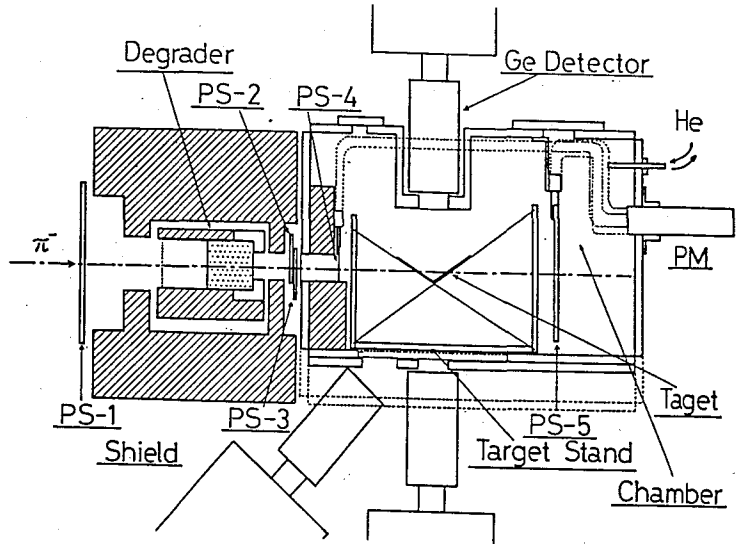


図1 測定システムの概略

※PS-4、PS-5からPMへは、光ファイバーで接続されている
 ※紙面の両側にチェレンコフカウンターを設置してある
 ※減速材はコンピュータで遠隔操作が可能

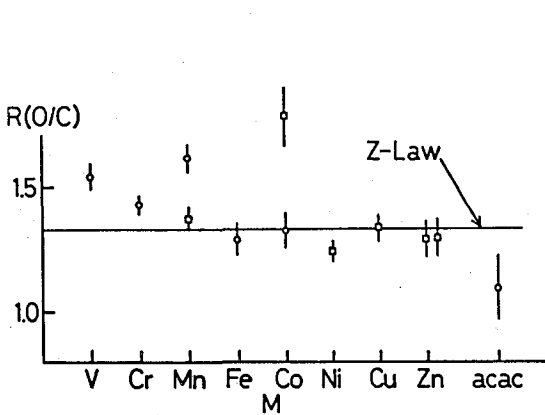


図2 π^- 捕獲比 (R(O/C))

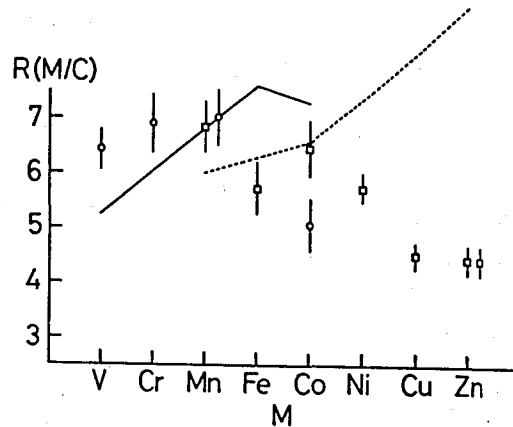


図3 π^- 捕獲比 (R(M/C))

※実線(破線)はLMMモデルの3(2)価の計算値

[参考文献]

- 1) N. Imanishi, et al., Phys. Rev. A, 35, 2044 (1987); 37, 43 (1988)
- 2) 篠原ら、第33回放射化学討論会、2A03 (1989).
- 3) N. Imanishi, et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., A261, 465 (1987)

CHEMISTRY OF MESONIC ATOMS III - STRUCTURE OF METAL COMPLEXES AND PION CAPTURE RATES -

Junichirou SHINTAI, Atsushi SHINOHARA, Midori NARITA, Michiaki FURUKAWA
 Faculty of Science, Nagoya University

Tadashi SAITO, Faculty of Science, Osaka University

Taichi MIURA, Yoshio YOSHIMURA, National Laboratory for High Energy Physics

Toshiyuki OHDAIRA, Nobutsugu IMANISHI, Faculty of Technology, Kyoto University

Ichiro FUJIWARA, Ottemon Gakuin University

Shiro IWATA, Research Reactor Institute, Kyoto University

(理研) ○高橋照榮、伊東芳子

1. 緒言

陽電子消滅法は従来、金属の格子欠陥評価に利用されてきたが、最近では半導体材料の欠陥評価法としても用いられるようになった。金属、半導体中で陽電子は 10^{-12} sec.まで減速され、その運動エネルギーを急速に失い電子と対消滅する。消滅線のエネルギー分布は、物質中の電子の運動量分布を反映し、この現象をドップラー広がりと呼ぶ。空孔型格子欠陥がある場合、入射した陽電子はこれらの欠陥にトラップされ、内殻電子と対消滅する確率が小さくなり、消滅線スペクトルは鋭いピークを示す。逆に欠陥のない場合には、内殻電子との消滅が主となるため、スペクトルは広い分布を示す。消滅線のドップラー広がり測定することにより、空孔型格子欠陥の有無を検出することが可能である。

我々は、マジッククリスタルと言われ、その有用性が期待されながらも結晶欠陥制御において基礎的理解の不足が大きな壁となっているGaAs結晶に着目し、陽電子消滅ドップラー広がり測定により結晶中の格子欠陥を調べた。

2. 実験

2-1. 線源

陽電子線源として、15 MeVのプロトンビームで厚さ $1\mu\text{m}$ のTi箔を照射し、 $^{48}\text{Ti}(p,n)^{48}\text{V}$ 反応により生じる ^{48}V を用いた。

2-2. 試料

プロトン照射を種々の条件で行い、格子欠陥を導入した試料と結晶引き上げ時に生ずる格子欠陥を調べるための試料の2種類を作製した。試料はいずれもLEC法(液体封止引き上げ法)により引き上げ、 $30\times 30\times 0.7\text{mm}^3$ にカットして用いた。

プロトン照射試料を表1に示す。

後者の試料は、1本のインゴットの引き上げ先端部(F)及び終端部(T)とそれぞれをAs雰囲気中 850°C 、20分間アニールしたもの(FA, TA)を用いた。

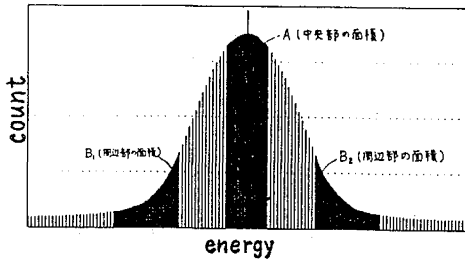
表1. プロトン照射により発生する欠陥密度 (atms/cm³)

試料	S0	S1	S2	S3	S4
欠陥密度	—	1×10^{13}	5×10^{14}	2×10^{15}	4×10^{15}

2-3. 測定

^{48}V を含むTi箔をGaAsウェハーでサンドイッチ状に挟み、Pure Ge検出器により511 KeVの消滅線スペクトルを測定した。(分解能; 1.07 KeV) 得られたスペクトルからデータ解析を行い、Sパラメーター及びIcパラメーターを算出した。Sパラメーター及びIcパラメーターの定義を図1に示す。

たかほしてゐえ、いとうよしこ



$$S \text{パラメーター} = A / B_1 + B_2$$

$$Ic \text{パラメーター} = A / \text{全面積}$$

図1.陽電子消滅ドップラー拡がり測定原理

3. 結果と考察

プロトン照射により欠陥を導入したGaAs結晶の陽電子消滅ドップラー拡がり室温(●)、液体窒素(▲)及び液体ヘリウム温度(■)で各々測定した。結果を図2に示す。

照射による欠陥は照射量に比例して増加しないことが分かる。これは空孔型欠陥以外の欠陥が導入されていると考えられる。また、 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 付近でSパラメーターが減少することを実験結果は示している。Sパラメーターが下るのは欠陥集合体での陽電子消滅、またポジトロニウム生成の場合が考えられる。さらに詳しい検討が必要である。

引き上げ結晶時に生ずる格子欠陥の測定結果を表2に示す。

表2. 結晶成長時の欠陥と々のアニール効果

試料	F	FA	T	TA
Sパラメーター	0.4635	0.4908	0.4938	0.4798
Icパラメーター	0.0959	0.0938	0.0921	0.0939

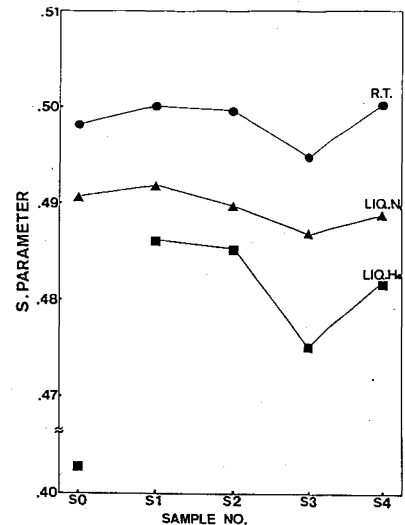


図2. 測定温度の違いによるプロトン照射試料のSパラメーターの変化

Sパラメーターは引き上げ結晶終端部で先端部より大きく、Icパラメーターは終端部が先端部より小さい。As圧、850°Cアニールにより終端部のSパラメーターは減少し、Icパラメーターは増加する。先端部ではSパラメーターは増加し、Icパラメーターは減少する。

GaAs結晶中のAs原子空孔は正の電荷を持ち、Ga原子空孔は負の電荷を持つ。このことから、結晶引き上げ時に融液組成は、Ga:As=1:1とされ引き上げ初期にはその状態が保たれるが、時間の経過と共にAs抜けが生じ引き上げ後期にストイキオメトリーのずれが生じていると考えられる。As圧アニールによって、これらの欠陥は消滅すると思われる。

（滋賀医大、*京大化研）福村和子、片野林太郎*、
 ○小林隆幸、中西章夫、五十棲泰人*

【緒言】

密封型の比例計数管は実験目的に合わせて製作する事が容易であり、また低エネルギー電子線、X線などに対するエネルギー分解能が比較的よいために、多くの実験分野で使用されてきた。しかもここ数年の間に極低温（1.75-5K）¹⁾あるいは液体窒素温度以上（77-1200K）²⁾で比例計数管を安定に作動させる技術が確立した。さらにこの技術はCEMSに応用され、酸化物の箔膜や腐食酸化鉄微粒子の研究がなされた^{3,4)}。

計数管を働かせるには、77K以上では混合ガスが用いられるが、4.2K付近の温度では純粋のヘリウムガスのみが有効である。このことから低温では77K以上とは異なった機構が働いている事が示唆される。一方、5-77Kでは十分な研究が行なわれていない。そこで今回の研究では、低温での動作機構が動く温度の上限を調べたのでそれについて報告する。

【実験】

クライオスタット（イワタニ、クライオミニ D310）と計数管の構造を図1に示す。計数管には市販の純粋ヘリウムガスを室温で1気圧入れた。計数管を冷やしその動作を、約1kBqの⁵⁷Coを電着したAl箔を陽極に貼り付け、低エネルギー電子線のスペクトルを観測することによって調べた。計数管からの信号は低雑音プリアンプ（Canberra 2003T）とアンプ（Ortec450）によって増幅し、マルチチャンネルアナライザーに記録した。

【結果】

図2には13.3K、15Kおよび300Kで観測したスペクトルを示す。15Kまでは計数管が動作するバイアス電圧は800-1150Vであったが16Kでは900-1000Vとなり、しかも時間と共にこの幅は更に狭くなっていった。16.4K、16.7Kではこの電圧幅はそれぞれ900-970V、870-890Vであった。しかし16以上では信号は小さく、事実上雑音と区別する事は困難であった。このように温度が上がると計数管の動作が不安定になるのは、15K以下では液化していた不純物ガスが蒸発して、低温での動作機構が働かなくなるからであろう。不純物ガスは、ヘリウムの次ぎに蒸気圧の高い水素である可能性高い。したがってガスの純度を高めればもっと高温で動くかも知れない。

約200MBqの⁵⁷Coを使い鉄のCEMSスペクトルをとったものが図3である。この図からこの装置が十分にCEMS実験に役立つものであることが分かる。

ふくむらかずこ、かたのりんたろう、こばやしたかゆき、なかにしあきお、いそずみやすひと

このように市販の純粋ヘリウムガスを詰めた計数管は、15K以下でのみ安定に作動することが明らかになった。我々はその後、ガスを純化しあるいはガスの種類をかえて計数管の動作を調べ、ほぼあらゆる温度領域で働かせることができるようになったので、その結果も合わせて発表する予定である。

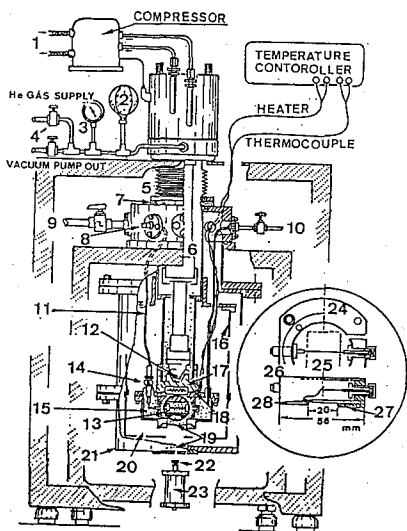


図 1

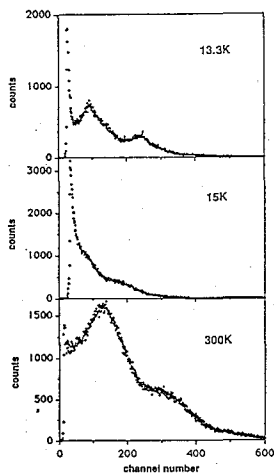


図 2

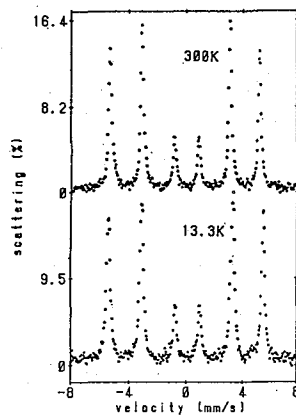


図 3

文献

- (1) Y. Isozumi, S. Ito, T. Fujii and R. Katano, Rev. Sci. Instrum., 60, 3262 (1989).
- (2) Y. Isozumi, M. Kurakado and R. Katano, Nucl. Instrum. Methods, 204, 571 (1983).
- (3) T. Kobayashi, K. Fukumura, Y. Isozumi and R. Katano, Hyperfine Interactions, 39, 419 (1988).
- (4) T. Kobayashi, K. Fukumura, Y. Isozumi and R. Katano, Hyperfine Interactions, 57, 1923 (1990).

HELIUM-FILLED PROPORTIONAL COUNTER OPERATED AT LOW TEMPERATURES

Kazuko FUKUMURA, Department of Physics, Shiga Univ. of Medical Science

Rintaro KATANNO, Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.

Takayuki KOBAYASHI, Department of Physics, Shiga Univ. of Medical Science

Akio NAKANISHI, Department of Physics, Shiga Univ. of Medical Science

Yasuhito ISOZUMI, Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.

(東邦大 理, 東大 原セ) ○高橋 正, 竹田満洲雄, 澤幡浩之*,
伊藤泰男*

【序】 ヨウ素のメスバウアー効果は, ^{127}I と ^{129}I の二つの核種について観測される。 ^{127}I のメスバウアースペクトルは, メスバウアー分光学的特性が ^{129}I と比べて劣るものの, ^{127}I が安定同位体であることから応用範囲が広いという点にわれわれは注目している。すでに $\text{Zn}^{127\text{m}}\text{Te}$ を線源として 20 K でスペクトルを測定することに成功しているが¹⁾, 今回は新たに $\text{Hg}_3^{127\text{m}}\text{TeO}_6$ を線源としてスペクトルを測定することを試みたので, 得られた線源の評価について報告する。六酸化テルル(VI)三マグネシウム(以後テルル酸マグネシウムと呼ぶ)を線源化合物に用いたのは, この無反跳分率がテルル化亜鉛に比べて大きいので, 吸収強度が大きくなり少ない試料でスペクトルの測定が可能になると期待されたからである。

【実験】 線源の作成 テルル酸マグネシウムを作成し²⁾, これを中性子放射化して $\text{Hg}_3^{127\text{m}}\text{TeO}_6$ とした。エンリッチした ^{126}Te (98.6%, ORNL製) 194 mg を 10 mol dm^{-3} 硝酸と反応させ, 析出した白色沈殿をガラスフィルターを用いてろ過したあと, 400°C で 1 時間加熱し, 酸化テルル(IV)とした。得られた酸化テルル(IV) 196 mg と酸化マグネシウム(ナカライテスク, 特級) 161 mg を乳鉢でよく混合後, 900°C で 1 時間の焼成を 3 回繰り返して, テルル-126 標識テルル酸マグネシウム $\text{Hg}_3^{126}\text{TeO}_6$ とした。

$\text{Hg}_3^{126}\text{TeO}_6$ 273 mg を照射用石英管に封入のうえ照射用アルミニウムキャプセルに密封してから, 原研 JRR-2 の炉心 (VT-1 照射孔; 熱中性子束 2×10^{14} n cm^{-2} s^{-1}) で 12 日間照射した。生成した $^{127\text{m}}\text{Te}$ の放射能は, 1.09 GBq と計算された。約 60 日のクーリングののち石英管を開封し, 500°C で 3 時間, 酸素気流中でアニールした。このあと有効径約 15 mm に広げ, 厚さ 50 μm のアルミニウム箔を用いて密封し, 線源ホルダーに固定した。

メスバウアースペクトルの測定¹⁾ Austin Science 社製 S-600 スペクトロメーターを用い, 線源と吸収体の両方を 20 K に冷却して測定した。57.50 keV のメスバウアー γ 線の計数には, 純ゲルマニウム検出器を用いた。メスバウアースペクトルの解析は transmission integral 法を用いておこなっている。

【結果と考察】 50 mg I cm^{-2} の吸収体厚みのヨウ化カリウムについて, テルル酸マグネシウム線源とテルル化亜鉛線源を用いて測定したときのスペクトルを図 1 に示す。テルル酸マグネシウム線源は約 13% の吸収として観測された。テルル化亜鉛線源では約 8% の吸収であるから, テルル酸マグネシウム線源では, 吸収強度が大きくなることが確認できた。デバイ温度は, テルル化亜鉛が 110 K, テルル酸マグネシウムが 320 K と見積られており, これらの値を用いて 20 K での無反跳分率をデバイ模型で計算してみると, それぞれ 0.07, 0.46 となる。吸収強度の違いは明らかにこの無反跳分率の違いを反映している。

テルル酸マグネシウムには結晶学的に異なる 2 種類のテルルのサイトが存在する³⁾, 線幅は測定ごとに異なるが现阶段での線幅の解析値は 3 mm s^{-1} 前後である。われわれがテルル化亜鉛を用いて測定したときの線幅の平均値 2.67 mm s^{-1} よりも広いものの, 二つの

たかはしまさし, たけだますお, さわはたひろゆき, いたうやすお

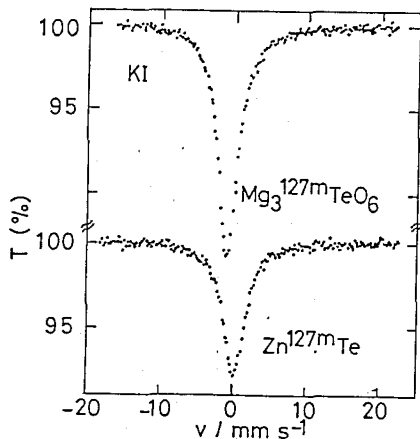


Fig. 1 ^{127}I Mössbauer spectra at 20 K for KI measured with $\text{Mg}_3^{127\text{m}}\text{TeO}_6$ and $\text{Zn}^{127\text{m}}\text{Te}$

サイトの違いは問題にならないといえる。しかし、テルル酸マグネシウム線源で測定したヨウ化カリウムのスペクトルはやや非対称であり、テルルの原子価状態にわずかなばらつきがあることを示唆している。そこで900 °C、酸素気流中で2時間再びアニールしたが、スペクトルに目だった変化はなかった。

図2にテトラクロロヨウ素(Ⅲ)酸テトラエチルアンモニウムについて、ヨウ素の厚みが20 mg cm^{-2} と50 mg cm^{-2} の試料についてのスペクトルを示す。テルル酸マグネシウム線源のスペクトルについて、異性体シフト、四極結合定数および非対称定数は、吸収体厚みに関係なくそれぞれ、 -1.5 mm s^{-1} (ヨウ化カリウム基準)、 65.8 mm s^{-1} 、0.0であり、テルル化亜鉛線源で測定したときのそれぞれの値 -1.44 mm s^{-1} 、 65.24 mm s^{-1} 、0.00とよく一致している。スペクトルのフィッティングの程度もよく、ヨウ化カリウムのときに気になるテルルの原子価のばらつきもわからなくなっている。

テルル酸マグネシウム線源を用いると20 mg I cm^{-2} でも約3.5%の吸収が観測された。この強度はテルル化亜鉛線源を用いたときの50 mg I cm^{-2} のスペクトルよりやや弱い程度の強度であり、先に述べたようにテルル酸マグネシウムの無反跳分率が大きいことをよく反映している。テルル化亜鉛線源を用いたときには、良質のスペクトルを得るために吸収体厚みを50 mg I cm^{-2} としていたが、テルル酸マグネシウム線源では、その半分程度の厚みで同質のスペクトルが得られそうである。現在、この点の確認と、テルル酸マグネシウム線源用いるときの吸収体厚みの下限を検討している。

【参考文献】(1)生澤, 高橋, 竹田, 高野, 伊藤, *Radioisotopes*, **39**, 212 (1990). (2)M. Pasternak, M. Van der Heyden and G. Langouche, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **B4**, 152 (1984). (3)R.E. Newnham, J.F. Dorrian and E.P. Meagher, *Mat. Res. Bull.*, **5**, 199 (1970).

PREPARATION OF ^{127}I MÖSSBAUER SOURCE

Masashi TAKAHASHI and Masuo TAKEDA, Faculty of Science, Toho University

Hiroyuki SAWAHATA and Yasuo Ito, Research Center for Nuclear Science and Tehnology, The University of Tokyo

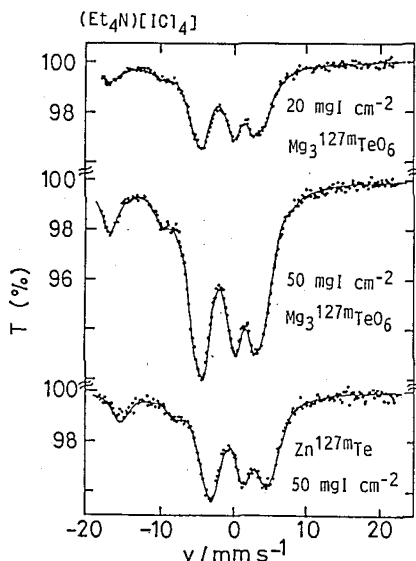


Fig. 2 ^{127}I Mössbauer spectra at 20 K of $(\text{Et}_4\text{N})[\text{ICl}_4]$ for two absorber thicknesses

(信州大教育、高エネ研*) ○村松久和・三浦太一*

<緒言> 原子核準位の寿命に対する化学状態の影響を検証する試みは、初期における比較的長い半減期をもつ ^7Be 、 $^{90\text{m}}\text{Nb}$ 、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 、 $^{125\text{m}}\text{Te}$ 、 $^{235\text{m}}\text{U}$ から、メスバウア核である ^{57}Fe 、 ^{119}Sn の第一励起準位にいたるまで、いくつかの報告がなされてきている。これらの結果は、原子核位置での電子密度、いわゆる contact density $\rho(0)$ と関係付けられ、化学結合状態の変化により、主として最外殻電子が影響を受けることによる $\rho_v(0)$ の変化及びそれによるしゃへい効果を通してもたらされる内殻電子の contact density、 $\rho_c(0)$ の変化の両者を含めた $\rho_{\text{tot}}(0)$ の変化によると解釈される。この種の実験がメスバウア準位においておこなわれる場合には、その結果は異性体シフトの calibration に利用することができる。演者らは、これまでに化学効果に直接的に関係する $\rho(0)$ の変化を内部転換電子の強度測定から求め、 ^{119}Sn 、 ^{125}Te について calibration constant (本質的には $\Delta R/R$) を決定した。半減期測定による方法の利点は、内部転換電子測定による方法においてなされた、「外殻電子状態の変化は内殻電子状態に影響を及ぼさない」という仮定をする必要がないことである。しかし、それは一方で $\rho_{\text{tot}}(0)$ の変化を観測することになり $\Delta\rho(0)/\rho_{\text{tot}}(0)$ が $10^{-3} \sim 10^{-4}$ であることを考えると、かなり高精度の測定が要求されることになる。本報告では、測定系を中心に、中間的結果について述べる。

<原理> ^{119}Sn の 23.87 keV 準位は部分的に M1 遷移によって内部転換電子を放出して崩壊する。この M1 遷移においては、1% 以内の精度で次式が成立することが知られている。

$$\alpha_s^{(i)} = \text{const} \cdot \rho_s(0)^{(i)} \quad ; i = K, L, M, \dots$$

したがって、準位の寿命は、

$\Delta\tau/\tau = -\Delta\lambda/\lambda = -\Delta\alpha/(\alpha+1) = \{-\alpha_s/(\alpha+1)\} \{\Delta\rho_s(0)/\rho_s(0)\}$ と書ける。ここで、 α 、 α_s は全内部転換係数、s 電子内部転換係数で、 $\rho_s(0)$ は全 s 電子密度である。一方、異性体シフト (δ) は、主に s 電子によって生ずる (非 s 電子の寄与は約 2.4% にすぎない) ので、異性体シフトを表す式、 $\delta = (4/5) \pi Z e^2 R^2 (\Delta R/R) \Delta\rho(0)$ の $\Delta\rho(0)$ は $\Delta\rho_s(0)$ で置き換えることができ、上式より、

$$\Delta R/R = (5/4\pi) (1/Z e^2 R^2) \{\alpha_s/(\alpha+1)\} \times (1/\rho_s(0)) \{\delta/(\Delta\lambda/\lambda)\}$$

が得られる。つまり、 δ と $\Delta\lambda/\lambda$ の測定から $\Delta R/R$ を決定できる。

<実験及び結果> 測定試料としては、 $\Delta\lambda/\lambda$ ができるだけ広い範囲で観測できることを考慮して、市販の $^{119\text{m}}\text{Sn}$ で標識した 4 種類の線源 (金属 ($\beta\text{-Sn}$) および 2 価、4 価のスズ化合物) を作製した。それらを線源にし、 CaSnO_3 を吸収体として、78 K、200 K あるいは室温でメスバウアスペクトルを測定し、異性体シフトを求めた。 ^{119}Sn の第一励起準位 (23.87 keV, 17.8 ns) の寿命は、いわゆるファースト・スローコインシデンス法により測定した。測定系のブロック図を図 1 に示した。核異性体準位 (第二励起準位) は、M4 遷移で崩壊

し、 $\alpha_{tot} = 5115$ と非常に大きく65 keVの γ 線はほとんど放出されないので、時間-波高変換器 (TPHC) のスタート信号にはSnのX線 ($K\alpha \sim 25$ keV) を用い、ストップ信号には23.87 keVの γ 線を用いた。一方、検出器として用いたNE-102プラスチックシンチレータはX線と γ 線を弁別できないので、得られる時間スペクトルは時間ゼロに対して左右対称となる。測定系の時間分解能は、 ^{22}Na の消滅線 (511 keV-511 keV) 及び ^{125}I (35.46 keV-X線) を用いて測定し、それぞれ430 ps、4.7 nsであった。測定精度を上げる一手段として、エレクトロニクスドリフトをできるだけ各試料に対して平均化する目的で、小型ロボット (MOVEMASTER、三菱電気製) を用いて10分毎に試料交換を行うようにした。各々の試料についての時間スペクトルは、パーソナルコンピュータでロボット及びヒストグラムメモリ (4 k) を制御して、4分割したメモリ領域に記録された。4 kチャンネルのメモリに記録された4個の試料の時間スペクトルの一例を図2に示した。寿命スペクトルは最小自乗法を用いた解析コードにより行った。解析から得られた寿命は文献に記載されている値に近いものであったが、個々の試料についての寿命の間の化学的環境による明確な違いは現在得られている中間的な結果からは見いだせていない。それは、統計が悪いことによって誤差が大きくなってしまっているためである。測定試料の選択、測定系の改良を含めて、可能な限り測定誤差を小さくすることを検討している。

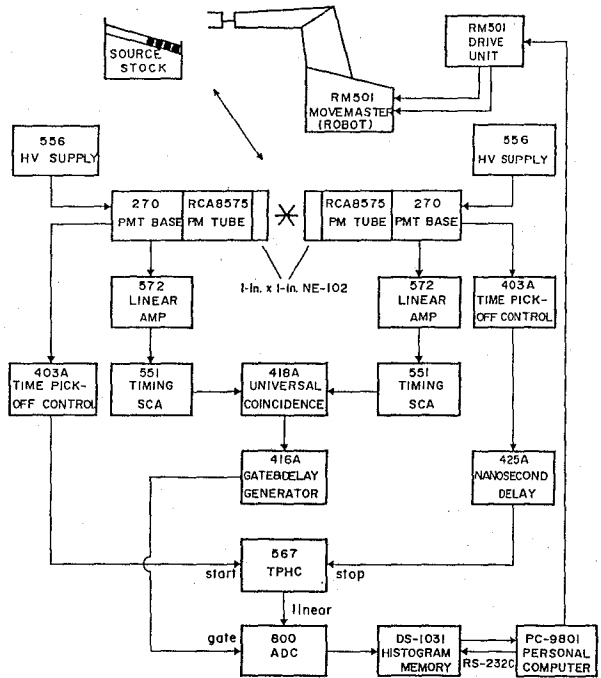


図1 寿命測定系のブロック図

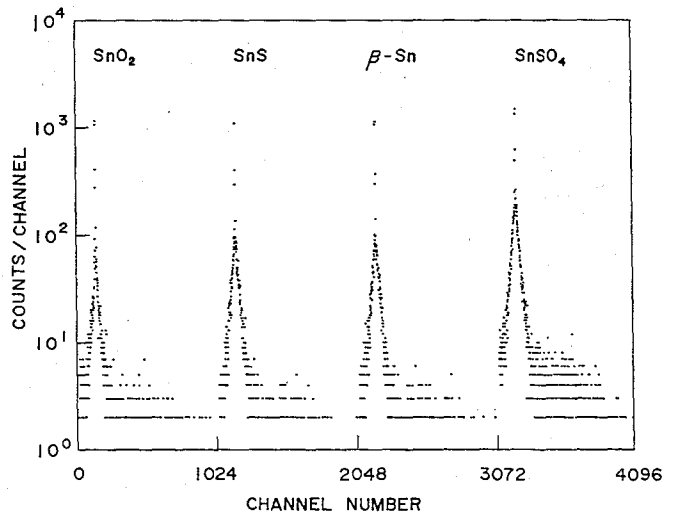


図2 ^{119}Sn 23.87 keV 準位の時間スペクトルの例 (4 試料)

LIFETIME OF THE 23.87 keV STATE IN ^{119}Sn

Hisakazu MURAMATSU, Faculty of Education, Shinshu University

Taichi MIURA, National Laboratory for High Energy Physics

(武蔵工大・原研) ○鈴木章悟, 桂木夏子, 平井昭司

1. はじめに

機器中性子放射化分析(INAA)は、環境科学をはじめ、生物、医学、農学、工学、理学など広い分野において、試料中の微量元素を分析する方法として数多く利用されている。

武蔵工業大学原子力研究所ではINAAのための γ 線スペクトロメトリ(GAMAシステム)を1975年以来開発し、これを使ってINAAを行っている。今回新たに、データ収集部のシステムを強化した。開発した5号機の構成ならびに制御プログラムについて報告する。

2. ハードウェアの構成

Fig. 1にGAMA-Vシステムのブロック図を示す。コンピュータはNEC PC-9801EXを用いている。Ge検出器よりの信号はADC(Canberra 8077型, クロック周波数 450MHz)でデジタル量に変換される。変換されたデータはDMAモードにより、高速でメモリに書き込まれる。DMAのバスラインはプログラムのバスラインと別個の構造になっているので、ソフトウェアの介在しない高速収集ができるとともに、CPUはデータ収集に関係せず、収集中もプログラムによりシステム全体の監視、制御を行うことができる。

データ収集領域は8192チャンネルで、1チャンネルが24ビットで構成される。収集領域は1/1の他に1/2単位で分割収集ができる。さらにアンチコンプトンスペクトルの測定の際に、反同時計数と同時計数スペクトルを1/2と2/2に同時に収集することもできる。

データ収集中は3台のディスプレイに全体スペクトル、部分拡大スペクトル及び操作・測定条件が同時に表示される。全スペクトルディスプレイでは、8192チャンネルの全体のスペクトルが表示され、スペクトル中で明るく輝度表示されている範囲が部分拡大スペクトルディスプレイに表示される。拡大スペクトルディスプレイには連続した5チャンネルの輝度表示されたサーチマーカがあり、その中央のサーチマーカのチャンネル番号と5チャンネルのカウント数が操作・測定条件を示すキャラクタディスプレイ(40字×25行)に表示される。

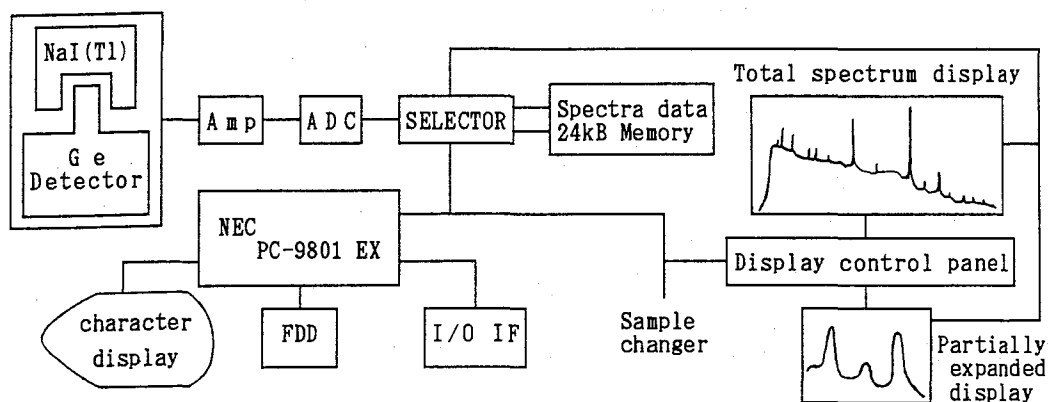


Fig. 1 Block diagram of GAMA-V system

すずきしょうご, かつらぎなつこ, ひらいしょうじ

3. 制御プログラム

GAMA-Vシステムの測定条件の設定、データ転送などの操作はC言語で書かれた制御プログラムにより管理される。操作はキーボードとキャラクタディスプレイを介して、測定者との対話形式により簡単に行える。また、測定時間、試料名等をあらかじめ設定しておくことにより、本システムと接続している遮蔽体付サンプルチェンジャを用いて夜間の連続測定が行える。

```

TIME:1990.06:23    13:33    59.5
COUNT
0021440
MARKER 0023344
2665CH-0024672 →1332.9keV Co-60 1332.5
0023641
0022811

```

F5 MK=	LS	1/2	SET TIME	122200 SEC
IRR. RSR6H	2MM		LIVE TIMER	010345.92
TT	LT		DEAD TIME	016.6%
ST9006:	2310:	0923	TRUE TIMER	012532.54
ET				
IT9006:	2115:	5800		
SMP. NIES-8-450				
DISK:G5AC31	0			
00	000000S			

```

START END RESET

```

Fig. 2 An example of character display

Fig. 2にキャラクタディスプレイの表示例を示す。このうち線内が測定条件をまとめたラベルである。ラベルのうち、照射条件(IRR),照射終了時刻(IT)および試料名(SMP)は測定者がキーインし、測定開始時刻(ST)などは自動的に表示される。

測定中はLT(live time)とTT(true time)のタイマーが1/100秒単位で8桁で、さらに1秒毎のLTとTTより現在の不感時間率がデジタル表示される。なお、このシステムでは測定中にプリセットタイム、試料名等を変更することもできる。

またキャラクタディスプレイには5点のサーチマーカの中心のエネルギー値が表示される。エネルギー値はあらかじめエネルギー校正しておくことによりチャンネル番号より変換される。このエネルギー値から付近の γ 線を放出する核種名も表示できる。サーチマーカを動かすごとに該当する核種を探して表示が変化する。測定されたスペクトルとラベルは解析用パソコンへ24ビットパラレル転送で送られるか、フロッピーディスクに保存される。

このGAMA-Vシステムでは、今までのGAMAシステムや市販のマルチチャンネルアナライザでは行えない、次のような機能を持っている。

①測定途中のスペクトル解析が可能

測定中いつでもサーチマーカで指定した複数のピークについて、 γ 線スペクトル解析プログラム(GAMA98)¹⁾と同じアルゴリズムで、非線形最小二乗法により面積計算を行える。

②測定途中のデータの記録保存が可能

短寿命核種は長時間測定を行うと測定中に減衰してなくなるので、あらかじめ指定した時間(live sec単位)になると、その時点でのスペクトルデータとラベルがフロッピーに保存され、測定はそのまま続けて行える。測定中に何度でも途中データが保存できる。

文献 1) 鈴木章悟, 平井昭司: Radioisotopes, 38, 315 (1989).

DEVELOPMENT OF γ -RAY SPECTROMETRY SYSTEM (GAMA-V) FOR NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Shogo SUZUKI, Natsuko KATSURAGI and Shoji HIRAI

Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology

1. まえがき

ハロゲン元素の中でC I, B r, Iは似通った半減期の短寿命核種を生成するため、簡単な放射化学操作とGe半導体検出器を用いたγ線スペクトロメトリーにより同一試料から3元素を同時に分析することが出来る。この方法によってわれわれはケイ酸塩岩石標準試料中のC I, B r, Iを定量することが出来ることを報告した。B rの定量では⁷⁶Br(n, γ)^{80m}Br→⁸⁰Brと⁷⁶Br(n, γ)⁸⁰Br反応の両方で⁸⁰Brが生成するため減衰補正が複雑になる。ここでは先ず減衰補正の方法を取り上げ、これに基づいて^{80m}Brと⁸⁰Brの半減期を測定した結果を報告する。

2. 減衰補正法

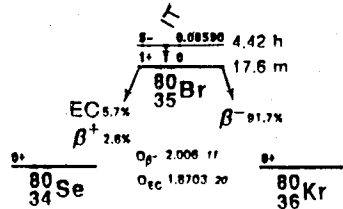
2. 1. 核反応とγ線計数

短寿命核種を利用するBrの放射化分析では、半減期17.6分の⁸⁰Brのγ線を測定する。⁸⁰Brは(n, γ)反応によって出来た4.42時間の^{80m}Brから図1のように核異性体転移により生成することもある。また、直接(n, γ)反応で⁸⁰Brが生成することもある。⁸⁰Brのγ線としては616.2もしくは665.8 keVを計数する。前者はγ線の強度は高いが、⁸⁰Brの619.1 keVと重なるため、予め⁸²Brの(619.1/776.5)の計数比を実測しておき、試料中の⁸²Brの計数値にこれを乗じ、⁸⁰Brの補正を行った。

2. 2. ⁷⁶Brの中性子照射で生成する⁸⁰Brの放射能に関する計算

N₀ : ⁷⁶Brの原子数, N₁ : ^{80m}Brの原子数
 N₂ : ⁸⁰Brの原子数, λ₁ : ^{80m}Brの壊変定数
 λ₂ : ⁸⁰Brの壊変定数, σ₁ : ⁷⁶Br(n, γ)^{80m}Brの放射化断面積, σ₂ : ⁷⁶Br(n, γ)⁸⁰Brの放射化断面積
 F : 中性子線束密度, t : 照射時間, τ : 照射終了からの経過時間

図1 ^{80m}Brと⁸⁰Brの壊変図



(1) ⁷⁶Br(n, γ)^{80m}Br→⁸⁰Brにより生成する⁸⁰Brの量

$$\lambda_2 N_2 = N_0 F \sigma_1 [1 - \exp(-\lambda_1 t) + \lambda_2 (\lambda_1 - \lambda_2)^{-1} \times (\exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t))] \exp(-\lambda_2 \tau)$$

(2) ⁷⁶Br(n, γ)⁸⁰Brにより直接生成する⁸⁰Brの量

$$\lambda_2 N_2 = N_0 F \sigma_2 [1 - \exp(-\lambda_2 t)] \exp(-\lambda_2 \tau)$$

(3) ⁷⁶Br(n, γ)^{80m}Brにより生成した^{80m}Brから照射終了後に核異性体転移で生成した⁸⁰Brの量

$$\lambda_2 N_2 = \lambda_2 (\lambda_1 - \lambda_2)^{-1} N_0 F \sigma_1 [1 - \exp(-\lambda_1 t)] [\exp(-\lambda_2 \tau) - \exp(-\lambda_1 \tau)]$$

従って、照射終了後τ時間経過した後の⁸⁰Brの全放射能は、(1) + (2) + (3) となり照射時間tを一定とすると、A₀exp(-λ₁τ) + B₀exp(-λ₂τ)の型となり、通常

とむらけんじ、えびはらみつる、しのながたえこ

の半減期が異なる2核種が共存する時の解析法が適用出来ることが明らかになった。ここで、A、Bはそれぞれ定数である。

2. 3. ^{80m}Br と ^{80}Br の半減期の測定

放射化分析では一般に減衰補正を行わなければならない。しかるに ^{80m}Br と ^{80}Br の半減期の文献値を見るとかなりの散らばりがある。そこで、KBrの標準を照射し、減衰曲線の解析により ^{80m}Br と ^{80}Br の半減期の測定を行った。

(1) ^{80m}Br の半減期

減衰曲線の1例を図2に記す。照射終了より2時間以上経過すると直線となり、 ^{80m}Br と ^{80}Br が完全な平衡関係にあり、直線の勾配から ^{80m}Br の半減期を求めることができる。

また、低エネルギーγ線スペクトロメータを使い ^{80m}Br の37.1 keV γ線を計数し、半減期の測定を行った結果とも比較した。結果を表1に記す。

表1 ^{80m}Br の半減期 (時間)

エネルギー	20分照射	60分照射
665.8 keV	4.4072	4.3152 4.4288
616.2 keV	4.3762	4.3527 4.4093
37.1 keV	4.3891 4.4093	4.4919

Av. 4.398 ± 0.050 時間, 263.86分

文献値 4.421 4.382 4.405 4.58 時間

(2) ^{80}Br の半減期

^{80m}Br の半減期を263.86分として、長寿命成分の補正を行った照射終了から60分までの減衰曲線の1例を図3に示す。図から明らかなように直線となり、勾配から ^{80}Br の半減期が求められる。結果を表2に記す。

表2 ^{80}Br の半減期 (分)

エネルギー	5分照射	20分照射
665.8 keV	18.311 18.270 18.373	18.311 18.006
616.2 keV	18.782 18.144 18.389	18.782 18.001

Av. 18.34 ± 0.28 分

文献値 17.682 17.577 17.557 16.81 18.55 分

図2 KBr の減衰曲線

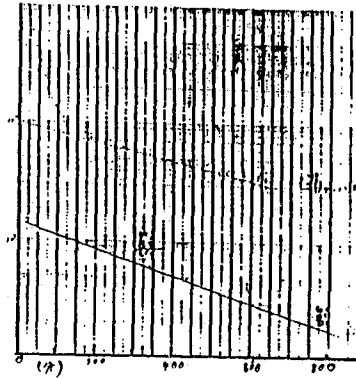
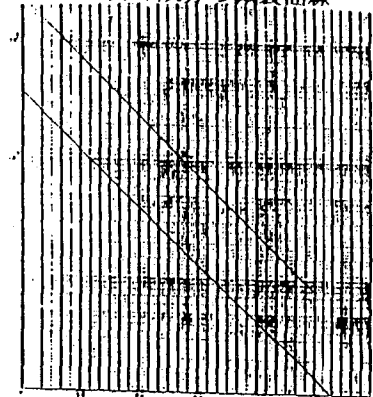


図3 短寿命成分の減衰曲線



NUCLEAR DATA AND DECAY CORRECTION FOR NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF BROMINE
 Kenji TOMURA, Institute for Atomic Energy, Rikkyo University
 Mitsuru BOHARA, Taeko SHINONAGA, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan Univ.

(NTT電子応用研究所) ○鹿野弘二、重松俊男

1. はじめに

鋼材や純鉄の高純度化にともない不純物軽元素の高感度、高確度、高精度分析が重要となってきた。鉄中の軽元素に使用されている分析法(例えば、不活性ガス融解法)は、表面汚染等の影響で定量下限はppmオーダーである¹⁾。一方、放射化後の化学エッチングにより表面汚染を容易に除ける荷電粒子放射化分析法は、バルク中の超微量軽元素を高確度、高精度に分析できる。しかしながら、荷電粒子放射化分析法を鉄に応用した例はほとんどなかった²⁾。本研究では、鉄中の酸素、炭素、ホウ素および窒素を系統的に分析する方法を検討し、同一試料中の4軽元素の定量を可能にした。これらの結果を報告する。

2. 実験

2. 1 利用核反応 表1に軽元素の定量に用いた核反応と生成核種の核的性質を示す。表に示したように、窒素の定量では、共存するホウ素が定量の妨害となるため、あらかじめd照射によりホウ素を定量し、妨害を補正した。

2. 2 試料 分析試料には、高純度鉄(東北大学金属材料研究所作製)ならびにNBS鉄鋼試料(SRM 1264A、1136)を使用した。比較標準試料には、熔融石英(SiO_2)、グラファイト(C)、ホウ素焼結体(B)および窒化ケイ素(Si_3N_4)を使用した。

2. 3 照射 p、d、 ^3He 照射は電流値0.2~1.0 μA 、照射時間0.5~10minの条件で行った。照射した鉄は、 $\text{HF-H}_2\text{O}_2$ 系溶液により照射面の約20 μm を化学エッチングした。なお、エッチング量は、表面粗さ計またはダイヤルゲージにより測定した。

2. 4 放射能測定 陽電子消滅放射 γ 線(511keV)の測定は、非破壊分析の場合Ge(Li)-NaI(Tl)検出器からなる同時計数装置により、また、破壊分析の場合二つのBGO($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$)検出器からなる同時計数装置により行った。また、Ge(Li)検出器-4096ch波高分析装置による γ 線測定も行った。

2. 5 濃度の算出 軽元素濃度は(C_x)は次式により算出した。なお、F値は数値積分法により求めた。

$$C_x = C_s(A_x/A_s)(I_s/I_x)(S_s/S_x)F \quad A: \text{生成放射能}, I: \text{電流値}, S: \text{飽和係数}, x, s: \text{分析および比較標準試料}$$

3. 結果と考察

3. 1 マトリックスからの妨害 鉄にp、d、 ^3He を照射し、生成核種を測定した。p照射では、 ^{56}Co (半減期: 78.7d、崩壊形式: EC、 β^+)が、また、d照射では $^{52\text{m}}\text{Mn}$ (21.1min、 β^+ 、IT)と ^{55}Co (17.5h、 β^+ 、EC)が生成した。さらに、 ^3He 照射では、 ^{55}Co と ^{57}Ni (36h、EC、 β^+)が生成した。これらは、表1に示す ^{11}C 、 ^{13}N 、 ^{18}F と同様に陽電子崩壊し、軽元素分析の妨害となり得る。

3. 2 非破壊分析の可能性 図1に、軽元素から生成する核種および鉄から生成する上記核

しかのこうじ、しげまつとしお

種の放射能比と荷電粒子エネルギーの関係を示す。p、d、³He照射いずれの場合も、荷電粒子エネルギーの低下にともない放射能比は10²から10⁴~10⁵に増大し、鉄からの放射能妨害が低減することが分かる。p照射では、5.5MeV付近で放射能比が急激に増大し、⁵⁶Coの妨害が無視できることから、窒素の非破壊分析が可能であることが分かる。d照射についても同様、4MeV以下で炭素、ホウ素の非破壊分析が可能である。照射した鉄試料の減衰曲線から計算した窒素、炭素、ホウ素の検出限界は、それぞれ、0.5ppm、0.7ppmおよび3ppmである。一方、³He照射では、放射能比に急激な変化がなく、また、10⁴以下であることからppm以下の酸素分析には化学分離が必要である。なお、d照射では、炭素とホウ素が互いに定量の妨害となるため、共存する割合により化学分離を要する。

3. 3 鉄中の軽元素分析 以上の結果から、窒素、炭素、ホウ素を非破壊分析後、酸素を破壊分析し、純鉄中の4軽元素の定量を行った。結果を表2に示す。なお、酸素分析では、放射化された深さまで試料を溶解後、¹⁸Fの水蒸気蒸留とLaF₃不足当量沈澱分離を行った。表に示したように、化学分離法を併用することにより酸素が精度良く定量されていることが分かる。なお、p照射で予想されるホウ素濃度が検出限界値に近いため、ホウ素を化学分離法で定量後、正確な窒素濃度を算出することとした。NBS試料の結果と併せて報告する。

本研究を行うにあたり分析試料を提供して頂いた東北大学金属材料研究所の我孫子氏にお礼申し上げます。

文献1) 稲本, ぶんせき, 5(1990)328

2) M. Isshiki, et al., Trans. ISIJ,

23(1983)796, Trans. JIM, 27(1986)449

表1 軽元素の核反応と生成核種の核的性質

元素	核反応	Q値 (MeV)	崩壊 形式	半減期 (min)
B	¹⁰ B(d, n) ¹¹ C	6.47	β ⁺	20.38
C	¹² C(d, n) ¹³ N	-0.28	β ⁺	9.96
N*	¹⁴ N(p, α) ¹¹ C	-2.92	β ⁺	20.38
O	¹⁶ O(³ He, p) ¹⁸ F	2.03	β ⁺	109.6

*¹¹B(p, n)¹¹C(Q=-2.77MeV)の妨害

表2 鉄中の軽元素の分析結果

試料	定量値 (ppm) ¹⁾			
	B	C	N ²⁾	O
Fe-1	< 3	358 (2, 9.5%)	16	1.21 (3, 3.3%)
Fe-2	< 3	53 (2, 3.8%)	33	4.53 (3, 5.5%)

1) ()内の値は、分析回数と相対標準偏差

2) ホウ素濃度が不明なため未確定な値

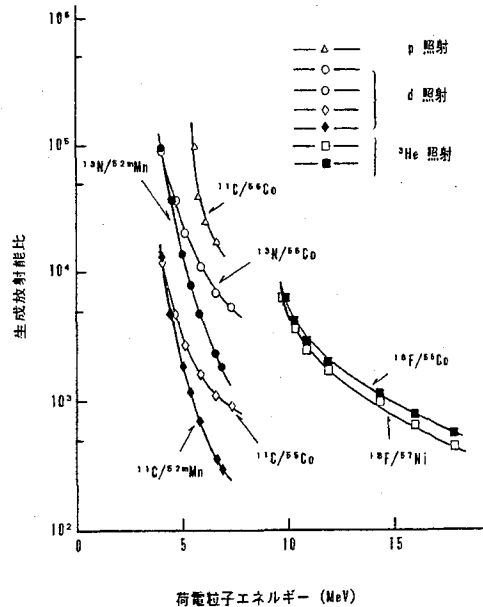


図1 生成放射能比と荷電粒子エネルギー

Determination of oxygen, carbon, boron and nitrogen in iron by charged particle activation analysis

NTT Applied Electronics Laboratories

Koji SHIKANO, Toshio SHIGEMATSU

(NTT電子応用研究所・NTTアドバンスドテクノロジー*)

鹿野弘二、豊田 洋*、大録 正*、鈴木裕史、米沢洋樹、○重松俊男

1. はじめに 近年、各種薄膜研究が盛んになるにつれて薄膜組成や添加元素の高精度分析法の開発が重要になっている。放射化分析は、最も高精度な分析が期待できる方法の一つであり、ここでは、石英ガラスに添加された元素、チタンの非破壊放射化分析について検討した。 $^{50}\text{Ti}(n, \gamma)^{51}\text{Ti}$ 反応 を利用する中性子放射化分析では、 ^{51}Ti の半減期が5.76分と短く、さらに、分析試料が石英の場合、ケイ素から生成する放射性核種の妨害を受けて高精度分析が困難になる。定量下限も0.1%程度に過ぎない。そこで、これまで衝撃粒子の飛程に比べて十分に厚いThick Targetに適用され、Thin target の薄膜にほとんど適用されていない荷電粒子放射化分析による検討を進め、陽子放射化分析法を用いて石英ガラス膜のチタンの非破壊分析を可能にしたので報告する。

2. 原理 エネルギー、 E_0 の荷電粒子で厚さ T の薄膜を衝撃した場合に生成する放射能、 A は、(1)式で表される。

$$A = \rho (I / z / e) S P \quad \text{--- (1)}$$

ただし、 ρ は標的核の濃度、 I 、 z 、は衝撃粒子の電流および荷電数、 e は電子の電荷、 S は飽和係数である。また、

$$P = \int_0^T \sigma(x) dx = \bar{\sigma} T \quad \text{--- (2)}$$

であり、 σ は放射化断面積、 $\bar{\sigma}$ は、 E_0 から膜を通過した後のエネルギー E_1 までの平均断面積である。 $\bar{\sigma}$ は、マトリックスの構成元素に依存しないとすれば、分析試料の濃度 ρ_x は、生成放射能 A_x と分析試料と同一のエネルギー減衰をする厚さを持つ比較標準試料の放射能 A_s を比較することにより(3)式で定量できる。

$$\rho_x = \rho_s (A_x/A_s) (I_s/I_x) (S_s/S_x) (T_s/T_x) \quad \text{--- (3)}$$

3. 実験 陽子の照射はNTT小型サイクロトロンを使用して行った。放射能は、Ge(Li)検出器—4096チャンネル波高分析器で測定した。

分析試料として、シリコン基板上に作成した厚さ22.4 μm のTi添加石英ガラス膜を、また、比較標準試料として、厚さが5 μm 及び10 μm のチタン箔を用いた。

しかのこうじ、とよたひろし、おおろくただし、すずきゆうし、よねざわひろき、しげまつとしお

3. 結果及び考察

① 核反応の選択 チタンにエネルギーの異なる陽子を衝撃し、生成放射性核種の γ 線エネルギー E_γ 及び半減期 $T_{1/2}$ から核種を同定するとともに、それぞれのThick target yieldを求めた。その結果、チタンの定量に最も適した核反応として、 $^{48}\text{Ti}(p, n)^{48}\text{V}$ [$T_{1/2}=15.79$ d、 $E_\gamma=0.984, 1.312$ MeV] 反応を選択した。

② 放射化断面積 比較標準試料用のチタン箔を重ね合わせ、陽子 $1\mu\text{A}$ 、1分間照射した後、各々の箔の放射能を測定し、放射化断面積と陽子のエネルギーの関係を求めた。チタン箔の膜厚は重量測定により求めた。また、表面の第1枚目は、反跳のため見かけ上生成放射能が小さくなるため、別に行った実験より平均反跳飛程を求め補正した。結果を図1に示すが、放射化断面積は、エネルギーの減少に伴い緩やかに、ほぼ直線的に増加する。したがって、このエネルギー領域では、平均断面積がマトリクスによらず一定であるという近似が成立し、(3)式による定量が可能である。また、実際の分析試料(例えば厚さ $22.4\mu\text{m}$ の石英ガラス)の陽子のエネルギー減衰は約 0.13 MeVであり、放射化断面積の変動は 3.9% 程度でかつ緩やかであることから、分析試料と標準試料を通過した陽子のエネルギーの相違に起因する誤差も小さいと考えられる。石英ガラス薄膜中のTiの定量結果についても報告する。

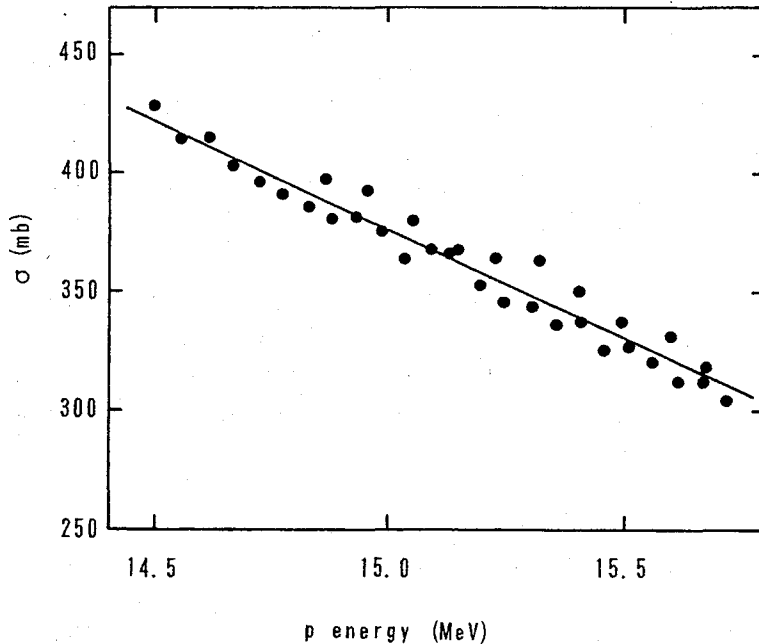


図1 放射化断面積

DETERMINATION OF TITANIUM IN FILM OF SILICA GLASS BY PROTON ACTIVATION ANALYSIS

Koji SHIKANO, Hiroshi TOYOTA*, Tadashi OOROKU*, Yushi SUZUKI, Hiroki YONEZAWA,
Toshio SHIGEMATSU

NTT Applied Electronics Laboratories, NTT Advanced Technology*

(東北大・金研、核理研*) ○長谷川大輔、原 光雄、榊本和義*、八木益男

1. はじめに

演者らにより報告されてきた標準添加内標準法は、試料に定量目的元素を一定量添加したものを比較試料とする為、照射や測定時におけるマトリックス効果が相殺でき、さらに試料内に存在する元素を内標準にして照射線量をモニターするため、照射線量が正確に求められ、かつ、それは自動補正されるという特徴を持つ。そのため複雑な組成を持つ試料に含まれる微量元素の定量を行う場合有効な定量手段として活用できるが、日常分析法としてよりは、むしろ標準試料の調製といった精度、正確さに重点をおいた定量法として利用される場合、特にその真価が発揮される。既に多くの試料に対する光量子、あるいは荷電粒子放射化分析に本法を適用し、その有効性を確かめてきたが、本研究では鉄鋼試料を選び、本法による光量子放射化分析を20および30MeV制動放射を用いて行い、それぞれの特色を比較することを試みた。

2. 実験

試料は日本鉄鋼協会の微量元素シリーズB(JSS168-6~175-6)およびステンレス鋼シリーズ(JSS 650-11~655-11)を用いた。前者における定量目的元素はTi, Cr, Mn, Co, Ni, As, Zr, Nb, Mo, SnおよびSbの11元素であり、後者におけるそれらはMn, Ni, Co, NbおよびMoの5元素である。標準添加試料は以下のように調製した。まず、約500mgの試料を秤取し、1:1の硝酸または王水5mlに溶解し、上記定量目的元素の標準溶液の一定量を添加した。一旦この溶液を蒸発させた後、4M硝酸とテトラエチルシリケート各5ml加えてゲル化させ、できたゲルを電子レンジおよび電気炉で乾燥させ粉末状とした。ついで、その一部を取って直径10mmのペレット状に成型したものを純アルミニウム箔で包んで照射試料とした。一方、試料自身については、定量目的元素の標準添加を行うことなく同様に処理し、照射試料とした。

照射は、東北大学電子ライナックの加速エネルギー20MeVおよび30MeV、平均電流70~120 μ Aの電子線を厚さ2mmの白金板で制動放射に転換して行った。各試料は石英管に封入し、水冷下で20MeV照射では4時間、30MeV照射では2時間照射した。照射後、各試料はアルミニウム箔で再包装し、マイクロロボットを使用した自動測定装置を用いて γ 線測定を行った。測定は最適SN比で行うため照射の翌日から約1ヶ月にわたって繰り返し行った。

3. 結果と考察

微量元素鋼シリーズでは内標準元素としてCeを添加することを試み、30MeV照射の場合はマトリックスであるFeも内標準元素として選んだ。前者の場合 $^{140}\text{Ce}(\gamma, n)^{139}\text{Ce}$ 反応による0.166MeV γ 線を、後者の場合、 $^{54}\text{Fe}(\gamma, pn)^{52}\text{Mn}$ 反応による0.744MeV γ 線を測定した。ステンレス鋼シリーズでは試料中に含まれているCrを内標準元素に選び、 $^{52}\text{Cr}(\gamma, n)^{51}\text{Cr}$ 反応による0.320MeV γ 線を測定した。

定量目的元素から生成する放射性核種のうち、本定量に用いたものは①20MeVおよび30MeVの制動放射照射で (γ, n) 反応によって容易に放射化されるもの②半減期が比較的長い(>1day)もの③測定しやすいエネルギーの γ 線を放出するもの、とした。(表1に核データ)

はせがわだいすけ・はらみつお・ますもとかずよし・やぎますお

得られた定量結果の一部は公定値と共に表2に示した。20MeV照射では、放射性核種の生成量が低下したため、測定時間を長くする必要があったが、反面、バックグラウンドが下がり妨害核種も考慮すべきものは殆どなかったので30MeV照射では定量しにくい元素の定量も容易となった。そのため、定量精度は一部を除いて相対偏差6%以内という好結果が得られた。一方、30MeV照射では、放射性核種の生成量は増加したが、Mn, Co, およびNbの定量においては、測定γ線の重複による妨害が認められた。これらの妨害は⁵⁸Ni, ⁶⁰Niおよび⁵⁴Fe, ⁵⁶Feに起因したため、上記元素はそれぞれの寄与を差し引くことで定量した。しかし、妨害を受けなかった元素についてはかなりよい精度で定量することができた。

表2 分析結果とその公定値(単位:ppm)

元素	20MeV	30MeV	公定値	元素	20MeV	30MeV	公定値
(JSS169-6)				As	ND	ND	-
Ti	117± 4	115± 9	120	Zr	173± 5	165± 8	380
Cr	995± 27	913± 20	960	Nb	300± 9	277± 9	300
Mn	4095± 121	4069± 375	4100	Mo	ND	ND	-
Co	32± 3	30± 1	-	Sn	ND	ND	-
Ni	508± 20	476± 9	470	Sb	51± 2	51± 1	51
As	53± 5	46± 1	50	(JSS174-6)			
Zr	ND	ND	-	Ti	ND	31± 1	-
Nb	ND	ND	-	Cr	ND	14± 4	-
Mo	706± 26	706± 29	690	Mn	4240± 128	3439± 586	4100
Sn	105± 4	108± 5	120	Co	279± 4	259± 14	280
Sb	ND	ND	-	Ni	ND	ND	-
(JSS171-6)				As	ND	ND	-
Ti	514± 14	464± 53	460	Zr	206± 5	183± 12	200
Cr	720± 39	652± 61	700	Nb	197± 6	180± 20	200
Mn	4310± 41	4151± 492	4100	Mo	ND	ND	-
Co	22± 1	-	-	Sn	ND	ND	-
Ni	1063± 93	1016± 108	1010	Sb	94± 2	93± 3	101
As	471± 9	424± 29	460	(JSS650-11)			
Zr	ND	ND	-	Mn	5496± 106	5449± 527	5500
Nb	ND	ND	-	Co	ND	ND	-
Mo	435± 24	380± 10	390	Ni	2962± 135	2892± 115	3000
Sn	381± 33	265± 72	390	Nb	ND	ND	-
Sb	ND	ND	-	Mo	428± 14	452± 8	440
(JSS173-6)				(JSS655-11)			
Ti	24± 2	20± 1	-	Mn	ND	ND	-
Cr	ND	ND	-	Co	2188± 54	1999± 307	2100
Mn	4269± 140	3720± 433	4100	Ni	ND	ND	-
Co	387± 3	385± 11	300	Nb	5147± 22	5076± 7	5400
Ni	ND	ND	-	Mo	1015± 28	1039± 52	960

ND: not detect

表1 定量に用いた核種と核反応

元素 (存在比%)	生成核種 核反応	ガンマ線 半減期 (MeV)
⁴⁸ Ti (73.7)	(γ, p) ⁴⁷ Sc	3.341d 0.159
⁵² Cr (83.79)	(γ, n) ⁵¹ Cr	27.704d 0.320
⁵⁵ Mn (100)	(γ, n) ⁵⁴ Mn	312.2d 0.834
⁵⁴ Fe (5.8)	(γ, n) ⁵² Mn	5.591d 0.744
⁵⁹ Co (100)	(γ, n) ⁵⁸ Co	70.916d 0.811
⁵⁸ Ni (68.27)	(γ, n) ⁵⁷ Ni	1.503d 1.377
⁷⁵ As (100)	(γ, n) ⁷⁴ As	17.78d 0.596
⁹⁰ Zr (51.4)	(γ, n) ⁸⁹ Zr	3.268d 0.909
⁹³ Nb (100)	(γ, n) ^{92m} Nb	10.15d 0.934
¹⁰⁰ Mo (9.6)	(γ, n) ⁹⁹ Mo	2.7477d 0.140
¹¹² Sn (1.0)	(γ, n) ¹¹¹ In	2.807d 0.171
¹²³ Sb (42.7)	(γ, n) ¹²² Sb	2.70d 0.564
¹⁴⁰ Ce (88.5)	(γ, n) ¹³⁹ Ce	137.7d 0.166

PHOTON ACTIVATION ANALYSIS OF TRACE ELEMENTS IN STEELS USING THE INTERNAL STANDARD METHOD COUPLED WITH THE STANDARD ADDITION METHOD

Institute for Materials Research, Tohoku Univ., Daisuke HASEGAWA, Mitsuo HARA, Masuo YAGI,

Laboratory of Nuclear Science, Faculty of Science, Tohoku Univ., Kazuyoshi MASUMOTO

(三菱金属、東北大・核理研*、東北大・金研**)

○深谷忠廣、川上 紀、佐山恭正、吉岡 明

榎本和義*、八木益男**

1. はじめに

金属材料中に存在する不純物としての軽元素は、金属材料の性質に大きな影響を与えるため、これら元素の極微量分析法の開発が急務とされている。本研究では東北大学原子核理学研究施設の電子直線加速器を利用し、低融点金属である錫およびアンチモン中の微量炭素の光量子放射化分析を試み、また銅鑄造品中の微量炭素の偏析および高純度銅表面に存在する炭素の定量も併せ試みた。定量は $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$ ($T_{1/2} = 20.38\text{min}$) 反応を利用する光量子放射化分析法と炭素の燃焼分離法を併用して行った。

2. 実験

2-1 試料

炭素定量用標準物質は日本鉄鋼協会配布の鉄鋼標準試料 JSS-003-1 (炭素濃度 0.0011%) を用いた。分析試料としては、3種類の錫と2種類のアンチモン、2種類の銅鑄造品および高純度銅を用いた。切削などにより試料を採取したのち、炭素の表面汚染を除去するため、錫は硫酸+過酸化水素または希塩酸で、アンチモンは王水で、銅試料は硝酸でエッチングを行ったのち水洗し大気中で乾燥させ、真空ラインを用いて 10^{-4}Torr 以下で石英管に封入した。試料部位に当たる石英管の外周には光量子照射線量モニターとしてのニッケル箔をまきつけ照射試料とした。

2-2 照射

上記試料は1個ずつ水冷式照射ホルダーの白金コンバーターの後方に固定し、電子加速エネルギー 30 MeV、平均電流約 100~150 μA の 2mm 厚白金による制動輻射で 20 分間ずつ照射した。この際、未転換電子による試料の損傷を防ぐため、コンバーター直後に 10 m 角のグラフアイトブロックを挿入し、できるだけ電子線を除去した。

2-3 炭素の分離および測定

照射後試料は、表面炭素測定用の銅試料の一部をを除き、塩酸または硝酸でエッチングを行った。助燃剤と炭素キャリア (表 1) を照射試料に積み重ね、ただちに管状電気炉 (1350°C) に入れて酸素気流中 (500 ml/min) で 5 分間熔融燃焼させた。発生した二酸化炭素は二連式の塩化バリウム含有水酸化ナトリウム溶液に捕集し、生成した炭酸バリウムの沈澱を吸引ろ過して放射能測定用試料とした。 ^{11}C から放出される 511 keV のガンマ線は、純ゲルマニウム検出器と多重波高分析器で測定し、そのピーク面積を求め、照射線量と壊変補正を行い標準試料と相互比較した。

ふかや ただひろ、かわかみ おさむ、さやま やすまさ、よしおか あきら
ますもと かずよし、やぎ ますお

表1 照射試料と助燃剤および炭素キャリア。

照射試料	助燃剤	炭素キャリア
錫	無	鉄 (炭素含有率4.11%)
アンチモン	酸化鉛	炭酸バリウム
銅	錫	鉄 (炭素含有率4.11%)

3. 結果と考察

3-1 低融点金属中の炭素

結果の一部を表2に示す。溶融し易い試料への大気からの二酸化炭素の汚染を防ぐため、試料を真空封入し、またグラファイトを用い未転換電子を除去し照射した結果、微量炭素の測定が可能となった。

表2 低融点金属中の炭素量。

照射試料	炭素量 (ppm)	照射試料	炭素量 (ppm)
Sn-1	0.50	Sb-1	0.38
Sn-2	0.04	Sb-2	0.39
Sn-3	0.04		

3-2 銅鑄造品中の微量炭素の偏析

試料は、円柱状鑄造品の側面外側より内側へと①、②、③の順に採取した。得られた結果を表3に示す。外側から採取した銅片には、炭素が多く含まれていることがわかった。

表3 銅鑄造品中の炭素の分布。(ppm)

	①	②	③
銅鑄造品-1	1.0	0.5	0.5
銅鑄造品-2	0.26	<0.05	<0.05

3-3 銅表面に存在する炭素

照射後そのまま分離測定した試料(エッチング無)と、王水で表面をエッチングした後分離測定した試料(エッチング有)の結果は表4に示す。エッチング無の値からエッチング有の値を差し引いた値を、表面に存在する炭素量と仮定すると、単位面積あたり $0.11 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の値が得られた。したがって本方法によれば、表面に存在する微量炭素の定量も可能となると考えられる。

表4 銅試料(板状、表面積 3.6cm^2 、重量 0.5g)に含まれる炭素量。

照射後のエッチング	炭素量 (ppm)
有	0.08
無	0.88

DETERMINATION OF TRACE AMOUNTS OF CARBON IN NONFERROUS METALS

Mitsubishi Metal Co., Tadahiro Fukaya, Osamu KAWAKAMI, Yasumasa SAYAMA, Akira YOSHIOKA
 Laboratory of Nuclear Science, Faculty of Science, Tohoku Univ., Kazuyoshi MASUMOTO
 Institute for Materials Research, Tohoku Univ., Masuo YAGI

【はじめに】

光量子放射化分析は中性子放射化分析で不得手とするNi、Zr、Y、NbおよびPb等の元素を含めて環境分析に不可欠の数多くの元素の同時定量が可能である。これまで演者等は正確な定量を実現するために、幾つかの内標準法の開発を行うとともに、実際にそれらを環境標準試料の分析に適用してきた。これらの結果については第27回討論会以来報告してきている。今回報告する国立公害研究所配付の自動車排出粒子試料はグラファイトをマトリックスとする他に例のない環境標準試料である。ここでは光量子放射化分析を適用するにあたって試料そのものを標準に利用する標準添加内標準法と比較標準試料を用いる比較法での定量を試み、それぞれの結果を比較検討することにした。

【実験】

標準添加試料は下記のように調製した。まず、試料1gにBa、Sr、Zn、Ti、Pbについては標準溶液を直接一定量添加し、その他の定量目的元素は標準溶液をあらかじめ混合したものを一定量添加した。試料に濃硝酸を加え、テフロン加圧分解容器中で、150℃、5時間放置した。次に、酸を蒸発後、希硝酸とテトラエチルシリケートをそれぞれ2ml加えてゲル化させた。ゲルは電子レンジと電気炉中で乾燥し、粉末状にした。その一部をとり直径10mmのペレット状に成型したものを照射に用いた。未処理の試料も同様に成型した。

比較法の場合の比較標準試料にはNIST SRM-1633a coal fly ashを利用し、同様に成型したものを、分析試料とともに照射した。Coal fly ashの元素濃度は公定値およびあらかじめ標準添加内標準法で求めた値を使用することにした。

照射は東北大学電子ライナックにおいて、加速エネルギー30MeV、平均電流120 μ Aの電子線を厚さ2mmの白金板で制動輻射に変換して行った。試料は石英管に封入し白金板後方5~10cmの位置で3時間照射した。照射後、試料はアルミニウム箔で再包装し、 γ 線測定に供した。定量に利用する核種からの γ 線を最適SN比で測定するため、3時間後、3日後、1週間後、1月後の4回測定を繰り返した。

【結果と考察】

内標準元素にはNa、Mg、CaおよびFeを利用した。これらの元素からは(γ ,n)や(γ ,p)反応によって ^{22}Na 、 ^{24}Na 、 ^{43}K 、 ^{47}Ca および ^{56}Mn が生成し、測定に適した γ 線を放出するとともに、その半減期が数時間から年のオーダーにわたるため、どの測定期間においてもいずれかの核種を内標準に利用できた。

本法での標準添加の際の試料処理は他の分光法の場合と違い試料の完全溶解を必要とせず、なるべく均一な混合ができれば良いことから、硝酸処理のみにとどめた。

ますもとかずよし、やぎますお

標準添加では未処理の試料と添加試料それぞれで定量に利用する核種と内標準核種の γ 線強度比(R, R*)を測定することになる。そこで幾つかの試料を同時に照射しその比を比較すると試料の均一性等の情報が得られる。R*の標準偏差から、添加が均一にできたことが確かめられた。NiやZnではMgよりもCaに対してバラツキが大きく、PbやSbではその逆の傾向を示した。これらは元素の共存状態に違いがあることを反映しているものと思われる。とくにZnと内標準の γ 線強度比Rの偏差は大きく、試料採取量が200mg程度でも不均一であることが示唆された。

定量結果を表に示した。

TiとNbは標準添加の場合に小さい値を示した。Nbでは計数誤差が大きく、ピークの重なるの補正での誤差が加わった可能性がある。Tiでは標準添加法について検討が必要と思われる。ところで、Znでは逆に比較法で低い値が得られた。これはZnから生成する ^{66}Zn での結果であるが、同時に生成する ^{67}Cu での定量値も同様の結果であったことから、前述のように試料の不均一の可能性もある。それ以外の元素では10%以内で一致した。

また、保証値に対しては両定量法ともAsが高めとなった。他の元素については保証値との一致も良かった。

Analytical values for NIES CRM No.8 "Vehicle Exhaust Particulates".
(unit= $\mu\text{g/g}$)

Element	Comparative	IS-STDADD	NIES Certified
As	3.01 \pm 0.12	3.17 \pm 0.09	2.6 \pm 0.2
Ba	121 \pm 2	126 \pm 10	(90)*
Ca	5190 \pm 90	STD	5300 \pm 200
Ce	3.32 \pm 0.12	3.43 \pm 0.03	3.1#
Co	2.98 \pm 0.18	3.37 \pm 0.16	3.3 \pm 0.3
Cr	25.9 \pm 1.1	26.4 \pm 0.8	25.5 \pm 1.5
Cs	-	0.27 \pm 0.01	0.24#
Fe	4380 \pm 180	STD	(4900)*
Mn	-	82 \pm 4	(75)*
Mo	6.54 \pm 0.34	6.75 \pm 0.23	6.4#
Na	1970 \pm 70	STD	1920 \pm 80
Nb	0.80 \pm 0.08	0.42 \pm 0.04	
Ni	15.4 \pm 1	18.2 \pm 1.2	18.5 \pm 1.5
Pb	241 \pm 8	220 \pm 5	219 \pm 9
Rb	3.98 \pm 0.19	4.50 \pm 0.34	4.6#
Sb	6.61 \pm 0.09	6.09 \pm 0.23	6.0 \pm 0.4
Sr	91.3 \pm 2.4	99.9 \pm 4.6	89 \pm 3
Ti	274 \pm 7	201 \pm 18	(270)*
Y	0.88 \pm 0.11	0.92 \pm 0.04	
Zn	810 \pm 96	1068 \pm 38	1040 \pm 50
Zr	6.55 \pm 0.25	5.31 \pm 0.35	

STD: Element used for internal standard, #:Reference Value,
*: Information Value (presented by OKAMOTO, 1987).

INSTRUMENTAL PHOTON ACTIVATION ANALYSIS OF NIES CRM NO.8 VEHICLE EXHAUST PARTICULATES

Kazuyoshi MASUMOTO, Laboratory of Nuclear Science, Faculty of Science, Tohoku University
Masuo YAGI, Institute for Materials Research, Tohoku University

(金沢大・理、金沢女短大*) ○小三田栄、大浦泰嗣、宮本ユタカ、
坂本浩、青田尚美*

【序】 当研究室では、日本地質調査所発行の岩石標準試料の国際協同分析に参加し、放射化分析法により、主要・微量元素 (INAA法)、ウラン (核分裂飛跡 (FT) 法及び核分裂ヨウ素 (FI) 法)、希土類元素 (RNAA及びINAA法)、ハロゲン元素 (RNAA及びRPAA法) の分析を行い、その結果を当討論会や日本化学会年会等で報告してきた。ウランとハロゲンについて暫定的ではあるが全岩石標準試料について分析値を得たので、本講演では、これまでに報告した値と共に新たに得た分析値を、他研究者の値と比較しつつ報告する。

【実験】

<ウラン> 試料を検出材である雲母板あるいは石英板に密着させ、京大原子炉圧気輸送管 (Pn-2) にて、濃度に応じて2~60分間中性子照射した。照射後、検出材を47% HF水溶液でエッチング後、顕微鏡下で飛跡を計数した。ブランク補正後、飛跡密度を同時照射したJB-1 (U=1.7 ppm) またはJA-1 (U=0.39±0.01 ppm, JB-1をもとにした当研究室での定量値) のそれと比較することによりウラン濃度を求めた。また、以下で述べるハロゲンの分離により、核分裂性ヨウ素 (I-131, 132g, 133g, 134g, 135) を定量し、FT法の結果と比較した。

<ハロゲン>

◇中性子放射化 (京大原子炉Pn-2) ◇ 試料約100mgを石英管に減圧熔封し、ハロゲン濃度既知の合成試料 (濃度既知の溶液をアルミ箔に滴下乾燥後マイラ製小袋に密封) と共に、15分間行った。

◇光量子放射化 (東北大核理研LINAC) ◇ 試料100~600mgをアルミ箔で包みプレス整形し、ハロゲン濃度既知の合成試料 (濃度既知の溶液を石英粉末に滴下後よく混合しアルミ箔で包みプレス整形した) と共に石英管に熔封し、最大エネルギー68~245 MeVの制動輻射で40~92分間 (不連続) 行った。

◇化学分離◇ 照射試料は、ハロゲン担体と共にNaOH, Na₂O₂でアルカリ酸化融解した。この際RNAAでは試料を石英管ごと、RPAAではアルミ箔ごと融解した。つぎに、融解ケーキを蒸留水に溶かし、Ti (III) で還元後、硫酸を加えながら可溶分を通気蒸留によりNaOH水溶液中に抽出した。これを硝酸酸性にした後、ヨウ素をNaNO₂により、臭素をKMnO₄により四塩化炭素へ抽出してハロゲンを各個分離した。ヨウ素と臭素は逆抽出、塩素はEDTAで妨害元素をマスクした後、一定量の硝酸銀を加えハロゲン化銀としてγ線測定試料とした。化学収率は、重量法または滴定法 (過剰銀を定量) により求めた。

・定量・ γ線測定は4K-PHAを接続したGe (Li) またはHPGe検出器で行い、光電ピークのエネルギーと半減期から核種を同定し、照射終了時のcps/g値を求めた。

こさんださかえ、おおうらやすじ、みやもとゆたか、さかもとこう、あおたなおみ

モニター（同時照射のCr, Au, Al）により試料間のflux変動を補正した後、濃度既知試料から作成した検量線（ppm-cps/g）により定量した。

【結果と考察】

<ウラン> 全岩石標準試料について分析が完了した。表1に同時照射した試料について、核分裂性ヨウ素の定量値の比と、FT法によって求めたウランの分析値の比の一部を安藤らの値のそれと共に示した。全般的に我々の値と安藤らの値は一致している。以前報告したように、ウラン濃度の高い試料（JR-1）やウラン分布の不均一でクラスターを生ずる試料（JGシリーズ）では、我々の値は小さくなっている。FI法では、FT法のこの欠点が克服できると思われたが、得られた値はFT法に近く現時点では良い結果が得られていない。

表1 （）内に濃度を示した[ppm].

	JB-1	JB-2	JR-1	JA-1	JG-1
FI法	1	1.83	4.05	0.349	0.907
FT法	1 (1.7)	0.092 (0.155)	4.50 (7.65)	0.230 (0.391)	2.01 (3.42)
安藤	1 (1.7)	0.094 (0.16)	5.29 (9)	0.200 (0.34)	1.94 (3.3)

	JB-1a	JB-3	JF-1	JG-3	JG-1a	JG-2
FI法	1	0.284	0.100	1	1.55	4.36
FT法	1 (1.73)	0.298 (0.515)	0.147 (0.254)	1 (1.98)	1.85 (3.66)	4.79 (9.48)
安藤	1 (1.6)	0.288 (0.46)	0.206 (0.33)	1 (2)	2.35 (4.7)	6.24 (12.5)

<ハロゲン> 堆積岩シリーズを除き分析が完了した。塩素は、JB-1a、JR-1を除いて安藤らの値とほぼ一致しているが、臭素、ヨウ素で一致がよくない。特にヨウ素については、我々の値のほとんどが安藤らの値よりも大きい値となった。しかし、RNAAとRPAAによる値はほぼ一致している。合成試料中のヨウ素が照射中に揮発しているのではないかという指摘もあるが、中性子照射と制動放射線照射においてヨウ素の揮発する量がほぼ等しくなるとは考えにくい。現在合成試料の定量値の確かさについて検討中である。また、堆積岩シリーズのハロゲンの定量を進めており、この分析値も報告する予定である。

1) A.Ando, et al., Geochem. J. 23,143(1989)

ACTIVATION ANALYSIS OF GSJ-GRS — DETERMINATION OF URANIUM AND HALOGENS —
Sakae KOSANDA, Yasuji OURA, Yutaka MIYAMOTO, and Koh SAKAMOTO. Faculty of
Science, Kanazawa University.
Naomi AOTA. Kanazawa Womens's Junior College.

(原研東海) ○米沢 伸四郎、 星 三千男

1 はじめに

岩石中等のランタノイドの分布が地球化学的に注目されている。一方、原子力分野においても、放射性廃棄物の地層処分に関して、アクチノイドの地層中での移行挙動を天然の類似現象を利用して調べる、ナチュラルアナログ研究の上から注目されている。これは、岩石及び地下水中のランタノイドとウランの分析から、地層中のランタノイド等の移行挙動を求め、化学的性質が類似のアクチノイドの移行挙動を類推するものである。このための分析法としては、中性子放射化分析法が適しており、できるだけ多くの元素を精度良く、且つ正確に定量するため、放射化学的中性子放射化分析法の検討を行なった。地下水試料の分析は水酸化アルミニウム共沈法により分離濃縮後、分析を行った。

2 分析方法

分析方法の概要を Fig. 1 に示す。試料の中性子照射は、JRR-2, -4 (中性子束約 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$) で 0.33~6 h 行なった。ガンマ線スペクトル測定には、 γ -X 高純度 Ge 検出器付ガンマ線スペクトロメータを使用した。放射化学分離後のランタノイドの回収率測定には、ICP 発光分光分析装置 (島津 ICP-2000) を使用した。

3 結果及び考察

地下水分析用水酸化アルミニウム共沈分離法 地下水試料の直接分析は中性子照射上、及び分析感度上困難であり、中性子照射前のウラン及びランタノイドの分離濃縮法の検討を行なった。照射前の分離濃縮法としては、誘導放射能及び操作上優れている水酸化アルミニウム共沈法を用いた。高純度アンモニア水を使用し、pH 8~9 で沈殿生成を行ない、加熱、熟成後ミリポアフィルター (HA 型 $0.45 \mu\text{m}$) でろ過した。沈殿の照射容器への定量的な移し換えが困難であるため、本条件下ではランタノイド及びウランと共沈挙動が類似の ^{46}Sc をトレーサーとして使用し、そのガンマ線計数値から、共沈分離操作におけるランタノイド及びウランの回収率を求め、補正を行なった。 ^{46}Sc と各ランタノイド及びウランの回収率をトレーサ実験等により測定した結果、5% 以内で一致した。

イオン交換法による放射化学分離 岩石及び地下水中のランタノイドとウランを精度よく、且つ正確に定量するためには、多量に存在する ^{24}Na , ^{46}Sc , ^{59}Fe , ^{60}Co 等から ^{140}La 等のランタノイドの放射性核種と ^{239}Np を分離する必要がある。特に、 ^{46}Sc とランタノイドの分離は一般的に困難であり、これをきれいに分離するため、陽イオン交換分離法の検討を行なった。原子炉で照射後分解した、岩石及び地下水の水酸化アルミニウム共沈分離試料溶液を陽イオン交換樹脂カラム (AG 50W-X8 200~400 メッシュ、8 mm×100 mm) に通すと、初め 2M HCl 50 ml により ^{59}Fe および ^{60}Co 等が溶離され、つづいて 1M H_2SO_4 50 ml により ^{46}Sc 及び $^{239}\text{Np}(\text{IV})$ が溶離され、最後に 5M HCl 50 ml により ^{140}La 等のランタノイドが定量的に溶離された。ランタノイドフラクション中には、少量

よねざわちゅうしろう、ほしみちお

の ^{131}I , ^{140}Ba の混入がみられたのみで、その他の核種の混入は認められなかった。

ネプツニウムの分離 イオン交換法により、ウラン定量用の ^{239}Np は ^{46}Sc と共に 1M H_2SO_4 フラクシオン中に分離された。岩石等の放射化分析では ^{46}Sc の放射能レベルが高く、定量下限を下げるため、更に TTA 液抽出法¹⁾により ^{239}Np を ^{46}Sc から分離した。

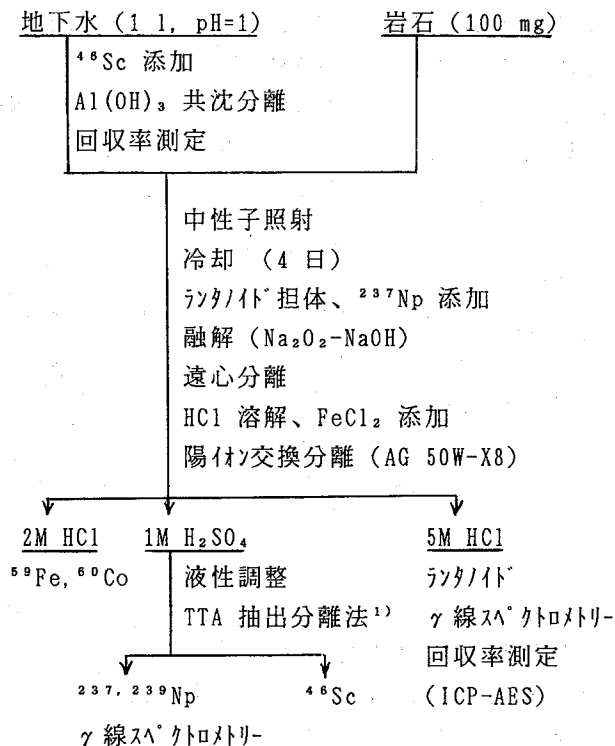
回収率測定 放射化学的中性子放射化分析法では、元素の回収率の変動が大きな誤差の要因となるが、これを小さくするため回収率測定を行ない、その補正を行った。ランタノイドの場合、照射後ランタノイドの担体 (La, Ce, Nd, Eu, Tb, Ho, Yb, Lu 合計 5.18 mg) を溶液で加え、放射化学分離をし、ガンマ線測定を行なった後 ICP 発光分光分析法によりこれらの元素の定量を行ない、回収率を求めた。本法によるランタノイドの回収率は約 80 % であった。ウラン定量用の ^{239}Np の回収率測定は、 ^{237}Np (半減期 2.14×10^6 年) を使用し、そのガンマ線 (86.5 keV) 測定により行なった。

ウランの核分裂生成物ランタノイド核種の補正 ナチュラルアナログ研究はウラン鉱脈を使用して行なわれることが多く、試料中には高濃度のウランが含まれることが多い。ランタノイドの中性子放射化分析では、測定核種がウランの核分裂生成物と同一核種のものがあり、高濃度ウラン試料の分析では、ウランの核分裂による生成物を補正する必要がある。このため、試料と同時に照射したウラン標準溶液について、試料と同じ分析操作を行って求めた、単位ウラン量当りの核分裂生成物ランタノイド核種の放射能量と、試料中のウラン量から試料中の核分裂生成物ランタノイドの補正をおこなった。

分析例 地質調査所製岩石標準試料 JB-1 と JG-1 の分析を行ない本法の正確さを確認した。また、地下水試料の分析も行なった。

文献 1) 米沢, 星, 立川, 上沖 : 分析化学, 37, 7, (1988).

Fig.1 分析操作



DETERMINATION OF LANTHANIDE AND URANIUM IN ROCKS AND GROUNDWATER BY RADIO-CHEMICAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Chushiro YONEZAWA and Michio HOSHI, Japan Atomic Energy Research Institute

○渡辺 智 斎藤裕子 木村 幹

1. はじめに

当研究室では、岩石中の貴金属元素の定量を行っている。地質調査所発行の標準岩石試料については、以前に報告した。今回は、伊豆諸島岩石試料について報告する。伊豆諸島は、フィリピン海プレートの下に太平洋プレートが潜り込んでいる部分である。そして、1983年の三宅島の噴火、1986の大島の噴火と火山活動が活発な場所でもある。そこで、今回の報告では、このような伊豆諸島における貴金属元素の含量を放射化後に分離を行う放射化分析により求め、貴金属元素がどのような挙動を示すかを推察する。

2. 試料

岩石試料は、地質調査所から入手したものである。

大島 - 玄武岩、安山岩	大野原島 - 安山岩
新島 - 流紋岩	御蔵島 - 玄武岩、安山岩
神津島 - 流紋岩、玄武岩	イナンバ島 - 安山岩
三宅島 - 玄武岩、安山岩	八丈島 - 玄武岩、安山岩

3. 分析方法

岩石試料約0.4gを石英管に封入し、京大炉において70時間中性子照射を行い、4日間冷却後、レニウム、ルテニウム、オスミウム、銀、金、イリジウムを前回報告した方法により分離し、Ge(Li)半導体検出器で測定を行った。また、パラジウムは、日本原子力研究所JRR-4で20分間中性子照射を行い、1日冷却後図1のように分離し、GM計数装置で測定を行った。

4. 結果

表に今回定量した値の一部を示した。金は、玄武岩質である大島のほうが流紋岩質である神津島や新島よりも高い値である。レニウムも同様な傾向である。しかし、銀は、異なった傾向を示すようである。

また、今回定量した値をもとにしてそれぞれの元素の挙動について述べる。

わたなべ さとし、さいとう ゆうこ、きむら かん

sample
 | carrier (Pd)
 | Na₂O₂-NaOH fusion, H₂O
 | HCl
 filtration SiO₂
 | dimethylglyoxime
 precipitation
 | HNO₃
 | 2M HCl
 ion exchange
 | HNO₃
 | HCl
 Fig. 1 | dimethylglyoxime
 precipitation

sample	Au (ppb)	Ag (ppb)	Re (ppb)
大 GSJ R26350	5.8 ± 0.1	93 ± 3	1.30 ± 0.04
GSJ R10386	7.1 ± 0.2	66 ± 3	0.66 ± 0.03
島 GSJ R10388	4.61 ± 0.08	53 ± 3	0.55 ± 0.03
GSJ R10392	0.331 ± 0.003	34 ± 2	1.68 ± 0.05
神 GSJ R18389	0.46 ± 0.01	18.3 ± 0.6	0.023 ± 0.003
津 GSJ R45367	0.63 ± 0.02	440 ± 20	0.018 ± 0.004
島 GSJ R45371	0.225 ± 0.004	42 ± 2	0.044 ± 0.003
GSJ R45429	0.332 ± 0.005	20.5 ± 0.6	0.082 ± 0.004
新 GSJ R34152	1.07 ± 0.02	59 ± 2	2.48 ± 0.06
GSJ R34170	0.212 ± 0.004	57 ± 2	0.034 ± 0.006
島 GSJ R34175	0.248 ± 0.005	750 ± 20	0.06 ± 0.02
GSJ R34211	0.39 ± 0.01	78 ± 3	0.125 ± 0.007

The noble metals in rock samples from Izu Islands
 College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University
 Satoshi WATANABE, Yuko SAITO, Kan KIMURA

(甲南大理、阪府公衛研*、阪府大付属研**) ○日下 譲、辻 治雄、
玉利裕三、藤原儀直、宮本和法、大森佐与子*、溝畑 朗**

はじめに 我々が現在入手できる地質時代の石灰岩は、サンゴや石灰藻などの生物起源の炭酸塩や海水中で化学的に沈殿した石灰泥などの無機物起源の炭酸塩を出発物質とし長期間の続成作用を経てできたものである。これらの石灰岩の化学は複雑な様相を持っているが、続成作用を含めた堆積環境について有意義な情報を与えてくれる可能性がある。特に CaCO_3 鉱物中のアルカリ土類金属元素を中心とした微量元素の化学を古環境解析の一手段にする研究例は多い。我々は、先カンブリア代より新生代第四紀にわたる各地質時代の石灰岩試料について、Ca, Mg, Sr, CO_3 の化学分析、X線回折法による結晶構造の同定ならびに希薄酢酸溶液を用いる分別溶解法による存在状態の分析などの諸結果にもとづいて、特にカルサイト中のMgおよびSrの存在比と地質年代との関係などを研究してきた。そこで今回は、同試料について機器的中性子放射化分析法を適用し、分析された多種元素間の濃度相関性に着目し、それらの結果にもとづいて、諸種微量元素の存在状態について考察した結果を報告する。

実験 分析試料には、前記した石灰岩試料38種を100メッシュ以下に粉碎したものをを用いた。これらの試料はカルサイトを主成分としているが、一部のものにはドロマイトやケイ酸塩を含んでいる。放射化分析法は、短時間法および長時間法を採用し、測定はすべてGe(Li)検出器を用いる γ 線スペクトロメトリーによった。短時間法では、武蔵工大炉を用い、15ないし25mg量の試料を気送管で2分照射、3分冷却後300秒測定して、Al, VおよびMnを定量した。長時間法では、武蔵工大炉の中央実験管(または京大炉の気送管)を用い、100ないし200mg量の試料を5時間(または1時間)照射、1~2週間冷却後3000秒測定、さらに2週間程度冷却して数千秒測定して、Na, K, Sc, V, Cr, Fe, Co, Zn, As, Br, Rb, Mo, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb, Lu, Hf, Ta, ThおよびUを定量した。そしてこれらの結果とCa, Mg, Srの化学分析値をあわせて、元素間の濃度相関係数を算出した。

結果 得られた分析値は、純カルサイト試料17種および不純カルサイト試料21種に分類し、各グループ毎に算術平均値と標準偏差を算出した。そして元素毎に濃度比を求めた(Table 1)。また、全試料38種について得られた濃度相関係数について、その比較的高値の成分対をTable 2に示す。

まとめ Al, K, Sc, V, Fe, Co, Rb, Ba, ランタニド元素群およびThは、いずれも不純カルサイト試料群で比較的高濃度であり、それらの元素対のほとんどが相関係数0.65以上を示した。また、それらとAlおよびScとの高相関性より、それらが石灰岩中の不純物であるアルミノケイ酸塩の成分元素であることが推察される。またSrは、分別溶解法の結果よりCaと同じ化学状態にあると結論されているが、上記の元素群とは全く相関を示さなかった。

くさかゆずる、つじはるお、たまりゆうぞう、ふじわらよしなお、みやもとかずのり、
おおもりさよこ、みぞはたあきら

Table 1 Arithmetic mean and standard deviation values of elemental concentrations in the limestone samples

		Ca (%)	Mg (%)	Na (x10 ² ppm)	Al (x10 ² ppm)	K (x10 ² ppm)	
A (n=17)	Av. ±S.D.	39.0±0.8	0.25±0.06	1.3±1.9	3.3±3.1	3.0±1.3	
B (n=21)	Av. ±S.D.	34.4±5.1	0.56±0.58	10±19	85±106	48±55	
B/A		0.88	2.2	7.7	26	16	
		Mn (x10 ² ppm)	Fe (x10 ² ppm)	Sr (x10 ² ppm)	Sc (ppm)	V (ppm)	Cr (ppm)
A		0.83±1.35	6.9±9.1	3.9±3.1	0.15±0.15	2.1±2.0	7.4±7.4
B		5.7±6.9	68±68	5.6±5.0	1.9±2.0	11±13	9.6±12.2
B/A		6.9	9.9	1.4	13	5.2	1.3
		Co (ppm)	Zn (ppm)	As (ppm)	Br (ppm)	Rb (ppm)	Mo (ppm)
A		0.17±0.16	8.1±5.8	0.43±0.50	0.97±0.46	1.3±1.0	1.0±1.7
B		1.5±1.7	12±16	3.9±6.5	0.87±0.41	15±18	2.0±2.8
B/A		8.8	1.5	9.1	0.90	12	2.0
		Sb (ppm)	Cs (ppm)	Ba (ppm)	La (ppm)	Ce (ppm)	Nd (ppm)
A		0.13±0.12	0.10±0.06	22±26	3.4±3.5	2.2±1.9	1.0±1.1
B		0.67±1.10	0.79±0.84	69±74	5.1±4.0	12±10	2.0±1.9
B/A		5.2	7.9	3.1	1.5	5.5	2.0
		Sm (ppm)	Eu (ppm)	Yb (ppm)	Lu (ppm)	Hf (ppm)	Ta (ppm)
A		0.42±0.33	0.09±0.09	0.20±0.18	0.04±0.03	0.05±0.02	0.02±0.01
B		0.99±0.92	0.25±0.21	0.46±0.35	0.08±0.06	0.85±1.67	0.25±0.41
B/A		2.4	2.8	2.3	2.0	17	13
		Th (ppm)	U (ppm)				
A		0.14±0.18	1.1±2.3	A : pure calcite			
B		1.6±2.4	1.5±2.2	B : impure calcite (with dolomite, quartz)			
B/A		11	1.4				

Table 2 Concentration Correlation

$r \geq 0.90$: K-Th, Yb-Lu, Al-Sc, Ta-Th, K-Co, Sc-V, Co-Th, Mo-U, Al-V, K-Ta
$r \geq 0.80$: Rb-Th, Eu-Yb, Zn-Ta, Al-Rb, K-Rb, Co-Rb, Co-Ta, Sc-Rb, Rb-Cs, Ba-Eu, Fe-Yb Fe-Lu, Rb-La, Rb-Sm, Ba-Lu, Fe-Ba, Ba-Yb, Eu-Lu, Al-Th, K-La, Sc-Eu, Ba-Sm Ce-Eu
$r \geq 0.75$: Sc-Th, Co-Sm, La-Sm, Sm-Eu, K-Zn, K-Yb, Sc-Co, Mo-Sm, K-Sc, K-Lu, Fe-Eu Sc-Ce, Zn-Nd, As-Sm, La-Nd, Al-Fe, Al-Co, Al-Cs, Al-Ce, Al-Eu, Zn-Th, Rb-Nd La-Yb, Ce-Yb, Al-K, K-Nd, Nd-Th, Sm-Yb
$r \geq 0.70$: Fe-Sc, Sc-Cs, Sc-Yb, V-Eu, Zn-Rb, Sb-Sm, Cs-Ce, Cs-Sm, Cs-Eu, Ce-Sm, Mg-Na Na-Al, K-Cr, K-Tb, Co-Yb, Rb-Ce, Rb-Ta, La-Eu, Nd-Ta, Mg-Al, K-Ce, Fe-Rb Sc-Ba, Co-Ba, Co-Ce, Mo-Sb, La-Ce, Fe-Ce, Co-Nd, Ce-Lu, Al-Ba, K-Sm, V-Co V-Ba, V-Ce, Co-Sb, Co-La, Co-Eu, As-Sb, Rb-Sb, Rb-Ba, La-Th
$r \geq 0.65$: Fe-Co, V-Th, Cs-La, Cs-Nd, Ba-Ce, Sm-Lu, Mg-V, Al-Yb, Al-Ta, K-Fe, K-V, Fe-Cs Sc-Cr, Sc-Lu, Rb-Eu, Rb-Yb, Sm-Th, Na-V, Al-Cr, Sc-Ta, V-Yb, Co-Lu, Zn-Sb Sb-Th, Cs-Ba, La-Lu, Al-La, V-Cr, V-Rb, Cr-Rb, Co-Zn, As-Mo, K-Ba, Fe-V Fe-Sm, Sc-La, Sc-Sm, Mo-Cs, Ce-Th, Nd-Sm

RADIOACTIVATION ANALYSIS OF LIMESTONE

Yuzuru KUSAKA, Haruo TSUJI, Yuzo TAMARI, Yoshinao FUJIWARA, Kazunori MIYAMOTO, Sayoko OHMORI* and Akira MIZOHATA**, Faculty of Science, Konan University,

*Osaka Prefectural Institute of Public Health, **Osaka Prefectural University

(東大理) ○葉袋佳孝・松本 良・富永 健

1. 放射化分析は地球化学的試料中の希土類元素などの微量元素の定量に有効な手法の一つである。我々は海洋底堆積物の放射化分析から堆積物の起源や堆積環境の変化について研究を進めてきた。最近、日本海で国際深海掘削計画の下でコア試料が回収され、様々な地質学・地球化学的手法による研究が進められている。これらの研究により日本海における堆積環境の変化などの地質学的変遷がより明確なものとなることが期待されている。微量元素の含有量とその変化は従来からの堆積学的手法では十分に解明できなかった部分に新しい知見をもたらすと考えられ、これらの研究のなかでも重要な部分を担っている。

本研究では、日本海の2地点 (ODP Leg128 Site 798, Site 799) の堆積物コア試料から得た約 80 試料について中性子放射化分析により、約 20 元素を定量した。この結果を南海トラフなどの太平洋側で得られた試料の分析結果と比較検討した。

2. コア試料の採取地点を図1に示す。隠岐海嶺の Site 798 (水深 903m) からは 517.3m 長の、北大和トラフの Site 799 (水深 2084m) からは 1084m 長のほぼ連続した堆積物コアが回収された。Site 798 からは約 20 試料、Site 799 からは約 60 試料をとり、分析に供した。各試料を粗く粉碎した後、蒸留水で洗い海塩を除去した。さらに 50°C で風乾した後、粉碎して放射化分析等の試料とした。

試料 100 mg をフラックスモニタ (鉄線) とともに立教炉 RSR または F 孔で 15 - 24 時間照射、一週間後および一月後、半導体検出器によるγ線スペクトロメトリーに供した。測定時間はそれぞれ 3000-4000 秒、18000-40000 秒とした。標準物質には地質調査所発行の標準岩石 (JB-1 および Jlk-1) を用い、希土類元素 7 元素を含む 20 元素を定量した。また、主成分元素の定量にはケイ光 X 線分析、鉱物組成については粉末 X 線回折を用いた。

3. 約 40 試料 (いずれも Site 799 の試料) について分析結果の解析がほぼ終了し、残る約 40 試料についても現在検討を進めている。

Site 799 の約 40 試料について、堆積物コア中での Ba 含有量、Th/Sc

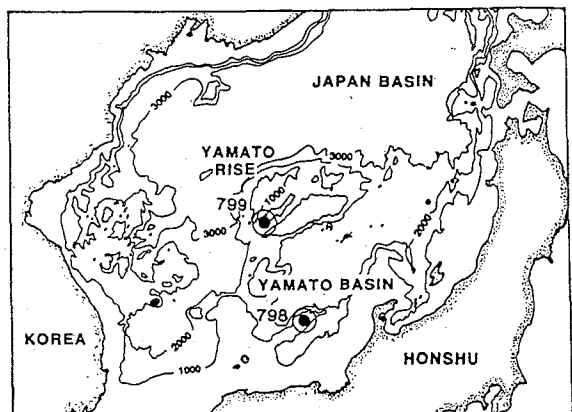


図1. 試料採取地点.

みないよしたか・まつもとりょう・とみながたけし

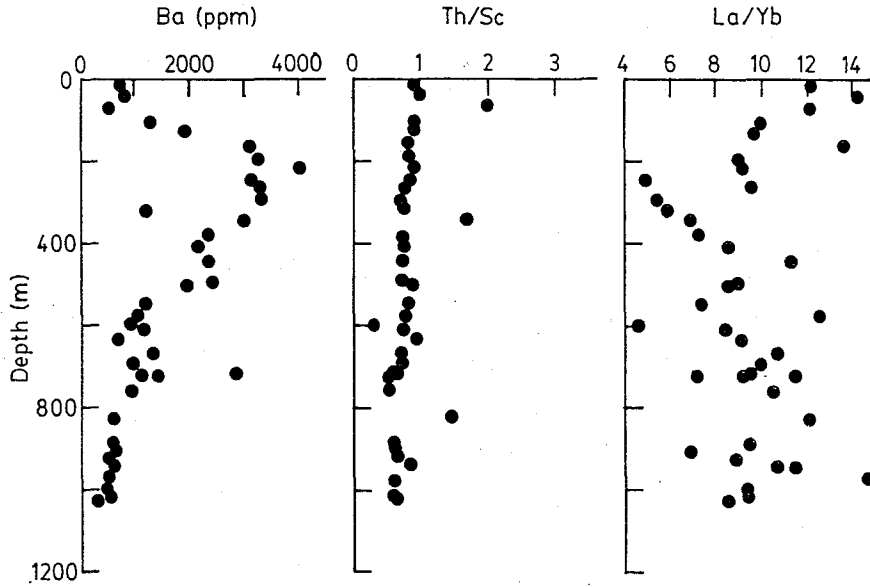


図2. Ba 含有量、Th/Sc 比、La/Yb 比の変化 (Site 799) .

比、La/Yb 比の変化を図2に示す。Ba 含有量は 100 - 500m 付近で著しく大きくなる傾向がみとめられた。500m 付近で堆積物の主成分であるシリカの結晶形に変化があり、続成作用による Ba の堆積物中での移動あるいは堆積環境の変化が反映されているものとみられる。Th/Sc 比については、一部の例外を除いて、深さとともに減少していく傾向がある。これらの値はいずれも大陸地殻での $\text{Th/Sc} = 1$ に比べてやや低いが、日本海を含む背弧の堆積物で報告された結果とよく一致している。深さ方向に対する変化には Ba 含有量と同様に続成作用や堆積環境の変化が反映されていると考えられる。なお、一部の異常な Th/Sc 比を示す試料については鉱物組成や化学組成が他の試料とは大きく異なる傾向がみられた。しかし、La/Yb 比については、Ba 含有量や Th/Sc 比にみられたような深さ方向に対する変化は明瞭ではない。希土類元素の含有量から得られる地球化学的に有用なパラメーターには、La/Yb 比の他に、La/Sm 比、Ce/Ce* 比 (Ce 存在度の異常を表わす)、Eu/Eu* 比 (Eu 存在度の異常を表わす) などがあるが、いずれについても深さ方向に対する変化は極めて複雑であった。

本研究の一部は立教炉利用共同研究として実施された。ケイ光 X 線分析および試料調製について、渡部芳夫博士ならびに楠戸伊緒里氏の協力を得た。記して謝意を表す。

ACTIVATION ANALYSIS OF SEDIMENT CORE FROM JAPAN SEA (ODP-LEG128)

Yoshitaka MINAI, Ryo MATSUMOTO, Takeshi TOMINAGA,

(and Leg128 Shipboard Scientific Party)

Faculty of Science, University of Tokyo

(武工大・原研) ○平井昭司、岡田往子、鈴木章悟、桂木夏子

1 はじめに

近年、日本各地の土地開発に伴い多くの遺跡が発掘・調査され、その数の増加の一途をたどってきている。それらの中には、製鉄遺跡に関連した鉄塊や鉄滓等の鉄遺物が出土している。従来から、生産当時の製鉄技術の解明や原料の砂鉄か鉄鉱石かの識別や原料の産地推定等のために自然科学的分析手法を導入して幾多の研究がなされてきている。その中の鉄遺物中の含有元素に着目した調査・研究では、多くが鉄遺物を構成している主成分元素に限って議論されてきているが、確定的な結論は出現していない。それゆえ、先に述べた調査・研究のためには新しい情報も必要となり、微量元素もひとつの貴重な情報源として考古学に提供できる手段になると思われる。本研究では、微量元素の情報を提供できる分析手法として、また、考古学試料は再現できない貴重な試料であるため形状をできるだけ壊さないで少量の試料で分析できる分析手法として高感度に多くの元素を正確に定量できる中性子放射化分析法を選択して(1)試料内における含有元素の挙動(均一性)(2)製鉄技術過程の把握等について検討したので報告する。

2 分析法

鉄滓試料は、同一試料の数箇所からダイヤモンドカッターで削り取り、めのう製乳鉢で粉碎し分析試料とした。鉄塊試料(金属鉄が残存する)は、予め磁石により金属鉄の存在する部分を予測してダイヤモンドカッターで切断し、金属鉄部分と錆化部分とに分けた。金属鉄部分は、希フッ化水素酸でエッチングして分析試料とした。鉄滓試料および鉄塊試料とも約50mgを秤量し、ポリエチレン袋に封入して照射試料とした。照射は、武蔵工業大学原子力研究所の原子炉の気送管(熱中性子束： $1.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)で30秒間および照射溝で5時間行なった。照射後適当な冷却時間を置いて高純度Ge検出器と4096チャンネル波高分析器とで γ 線測定を行なった。収集した γ 線スペクトルをパーソナルコンピュータにより解析し、標準試料と比較し元素の定量を行なった。特に、Mgの定量では $^{27}\text{Al}(n, p)^{27}\text{Mg}$ の妨害核反応の影響を、Mnの定量では $^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$ の妨害核反応の影響を、Crの定量では $^{54}\text{Fe}(n, \alpha)^{51}\text{Cr}$ の妨害核反応の影響を考慮して算出した。これらの妨害核反応の影響の寄与率は、それぞれ460000ppm、33ppm、9.8ppmである。

ひらいしょうじ、おかだゆきこ、すずきしょうご、かつらぎなつこ

3 結果および考察

鉄滓および鉄塊試料を中性子放射化分析した結果、主成分元素の数10%の濃度から微量元素の数ppmの濃度にわたって合計30数元素を定量することができた。複数の鉄滓試料の表面部を除いた内部の各元素濃度は、ほぼ均一な濃度分布になっていた。一方、鉄塊試料では、多くの元素で鉄金属部と錆化部とにおいて大きな濃度変化がみられた。内部の鉄金属部から表面部にかけて濃度の減少がみられた元素は、Fe、Co、Ga、As、Br、Sbであった。逆に、濃度の増加がみられた元素は、Na、Al、Sc、Ti、V、Mn、希土類元素、Hf、Thであった。このような元素濃度の減少・増加の変化の様子は、それぞれの鉄塊試料により異なり、金属鉄が錆化される過程での鉄塊試料が埋蔵されている環境と深い関わりがあったと思われる。また、これらの原料と思われる砂鉄での元素濃度と比較すると先に述べた元素濃度が減少したグループの元素は、鉄塊に濃縮する元素グループであり、増加した元素グループは、鉄滓に濃縮する元素グループであった。

各試料中のTiおよびVの濃度をFeの濃度で除したTi/FeとV/Feとの相関をみると図のように全ての分析点が45度の直線の周りに分布した。その中で鉄滓試料は、直線上の上方に、鉄塊試料は、下方に位置していた。このことは、鉄製錬において酸化鉄が還元されるに従いTiとVともに原料の鉄から除去され、鉄滓部に同じ割合で濃縮していくことを意味している。それゆえ、鉄塊試料におけるTi/FeとV/Feとの値から鉄製錬過程の程度を知ることができる。

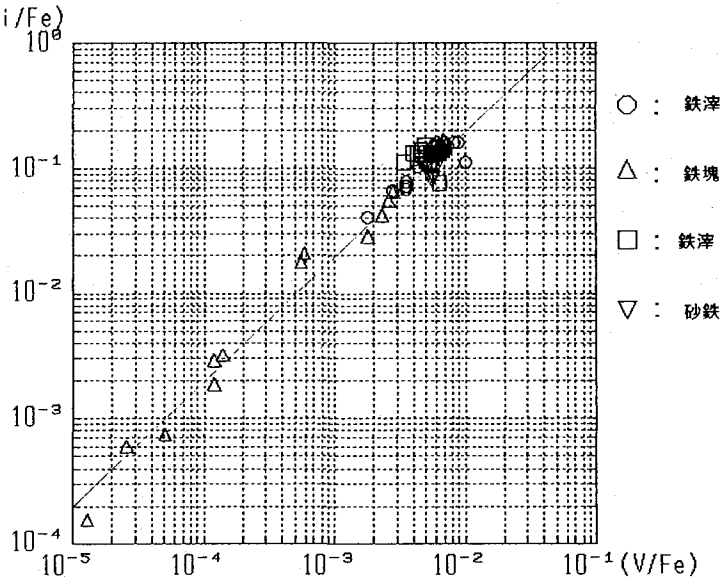


図 富士見台遺跡（千葉県）から発掘された鉄遺物中のTi/FeとV/Feの相関

NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF ANCIENT IRON REMAINS

Shoji HIRAI, Yukiko OKADA, Shogo SUZUKI and Natsuko KATSURAGI

Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology

(慶大・文、東大・理) ○富沢 威、富永 健

1. はじめに

ガラスは、人工的に合成される。したがって、ガラス材の組成や着色剤に関する知見は、わが国のガラスの原材料の種類やガラス製造技術の変遷の歴史を解明する際の重要な指標になるものと思われるが、古代ガラスの分析例は少なく、組成や着色剤に関する知見は必ずしも十分であるとは言えない現状である。

本報では、中性子放射化分析の応用研究の一例として、わが国の遺跡（弥生時代後期～江戸時代）で出土した多数のガラス玉の分析を行い、色や製作年代が異なるとガラス玉の元素濃度がどのように変動するかを検討した。

2. 実験

(1) 分析試料

有馬遺跡（弥生時代後期～古墳時代前期、群馬県渋川市八木原）や赤羽台古墳群（弥生時代後期～古墳時代後期、東京都北区および板橋区）、上野高校遺跡（江戸時代後期、東京都台東区上野）等で出土したガラス玉の分析を行った。ガラス玉の色は、紺色、緑色、青色、褐色、黄色、無色と多様である。大きさは、直径が3mm程度（小玉）と直径が7mm程度（中玉）の2種類である。

(2) 中性子放射化分析

試料をポリエチレン袋に封入して照射に供した。中性子の照射は、立教大学原子力研究所の照射孔を用いた。短寿命核種は、気送管（熱中性子束： $1.5 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ ）で30秒間照射、7分間冷却後、Ge(Li)半導体検出器と4096チャンネル波高分析器により5分間 γ 線スペクトルの測定を行った。長寿命核種は、RSR孔（熱中性子束： $5.5 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ ）で24時間照射、7日間冷却後、Ge(Li)半導体検出器と4096チャンネル波高分析器で2000秒間 γ 線スペクトルを測定し、1ヶ月冷却後、Ge(Li)半導体検出器と4096チャンネル波高分析器で5000秒間 γ 線スペクトルの測定を行った。短寿命核種、長寿命核種の定量には、化学試薬を調製した標準試料やNBSのガラス標準試料No.89やNo.621、工業技術院地質調査所で調製した岩石標準試料のJB-1やJG-1および米国地質調査所のG-2などを標準に用いた。

3. 結果と考察

ここでは、中性子放射化分析と蛍光X線分析で得られた結果を用いて、ガラス玉の化学組成や着色剤について検討する。分析により得られた古代ガラスの組成は、時代や色の相違により元素濃度に差異が認められた。その結果を要約すると、次のようになる。

(1) ガラス玉の化学組成

ガラス玉の密度や重量は、出土した遺跡群ごとに一定のまとまりを示している。色と組成の関係をみると、一般に黄色や緑色をした不透明なガラス玉は鉛ガラスであり、紺色や青色をした透明なガラス玉はアルカリ石灰ガラスである。

とみざわたけし、とみながたけし

弥生時代のガラスには、鉛ガラスとアルカリ石灰ガラスの2種類があるが、アルカリ石灰ガラスはBaの含有率が高い特徴がある。

古墳時代には、アルカリ石灰ガラスと鉛ガラスの2種類がある。関東地方や東北地方の弥生時代後期から古墳時代後期の遺跡で出土するガラス玉のなかには、アルカリ石灰ガラスには一般には含まれないとされているPbO（1%程度）を含有する特異的なガラスが出土する。

江戸時代の鉛ガラスはCu、Zn、Pb、Ag、Sn、Sb、Baに、アルカリ石灰ガラスはCa、Fe、Cu、Zn、Ag、Baに富んでいる。Pb、Na、K、Cu、Zn、Sn、Baなどは、試料間で著しい差異を示す。PbやNa、Kの濃度差は、鉛ガラスやアルカリ石灰ガラスの化学組成の違いを反映したものである。青色の玉だけがアルカリ石灰ガラスであり、紺色、緑色、褐色、無色のガラス玉は鉛ガラスであった。アルカリ石灰ガラスは、 K_2O （13.4%）の含有率が Na_2O （3.1%）よりも高い、所謂カリライム系ガラスである。鉛ガラスは、 K_2O （5.9~8.8%）の含有率が Na_2O （0.14~0.27%）よりも高い、カリ鉛ガラスであることが分かった。重要な点は、江戸時代の紺色のガラス玉が鉛ガラスであるという知見である。わが国の古代の遺跡で出土する紺色のガラス玉はその殆どがアルカリ石灰ガラスであることから、鉛ガラスの紺色の玉は江戸時代にわが国で製造され始めたものと看做すことができよう。ガラス玉の化学組成は、色ごとに極めて良く類似している。この事実は、江戸時代のガラスの製造技術が高度なレベルであったことを示唆するものであると共に、原料から製品までの製造工程の管理が厳しく行われていたことを反映するものであろう。Co、Cu、Feの濃度差は着色剤の違いを示すものである。紺色のガラスはCo（390ppm）に、緑色のガラスはCu（9500ppm）に、青色のガラスもCu（6500ppm）に、褐色のガラスは Fe_2O_3 （3.78%）に富んでいる。

(2) ガラス原料

ガラスの主原料の供給源として、珪石、天然砂、長石、粘土、天然ソーダ、植物灰、石灰石などが考えられている。分析の結果から、ガラス原料に関するいくつかの知見を得ることができた。Naに富むガラスはClに富んでいることから、Naの供給源としてNaClが使用された可能性が考えられる。Cuに富むガラスはSnに富む傾向がある。こうしたSnの由来には、2つの可能性が考えられる。熱水鉱床起源の珪砂にはSnに富むものがあるのでケイ酸原料にこれを用いた場合と、着色剤に黄鉱の鉱脈中に産する黄銅鉱 $CuFeS_2$ を用いた場合とである。黄銅鉱 $CuFeS_2$ は一般に黄錫鉱 Cu_2SnFeS_4 を伴って産出するので、Cuの原料に黄銅鉱 $CuFeS_2$ を用いたものと考え、Cuに富むガラスがSnに富む理由が理解できる。鉛ガラスのうちには、PbやBa、Zn、Cu、Agに富むガラス玉が出土しているが、こうした原料の供給源を黒鉱鉱床に求めることもできるだろう。それは、黒鉱は、PbやZn、Ba、Cu、Ag、Asなどを濃集しているからである。

NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF JAPANESE ANCIENT GLASSES

Takeshi TOMIZAWA, Faculty of Literature, Keio University

Takeshi TOMINAGA, Faculty of Science, University of Tokyo

(奈良教育大) ○三辻利一, (京大原子炉) 中野幸廣

はじめに

朝鮮半島南部地域では、百濟地域に雲谷里窯、三竟里窯；高靈地域（洛東江上流地域）には内谷里窯、潘溪堤窯；新羅地域には望星里窯、上辛里窯がある。これらの窯出土の陶質土器の化学特性については一昨年の本討論会で報告した。今年度はこれらの窯周辺のみならず、窯跡が見つかっていない釜山周辺に在る古墳出土の陶質土器の産地推定を試みるべく、日朝間の陶質土器、須恵器の伝播・流通の基礎データを得るため、朝鮮半島の窯跡出土陶質土器と日本産の須恵器の相互識別を試みる。さらに、大塚町、和歌山県と外見上は朝鮮産のように見える土器を出土する、いくつかの遺跡の陶質土器の産地推定も試みる。

分析方法

全質料の表面を研磨してから、100～200メッシュ程度に粉砕する。粉末試料は塩化ビニール製リングの枠の中に入れ、10～15トンの圧力を加えてプレスし、内径20mm、厚さ3～5mmのコイン状錠剤を作成する。二次ターゲット方式のエネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いて、Ca、Rb、Srを定量分析する。また、一部の粉末試料は京大原子炉で60分間中性子照射し、約1週間冷却してLaを測定する。これらのデータは判別分析法を使って解析される。

分析結果

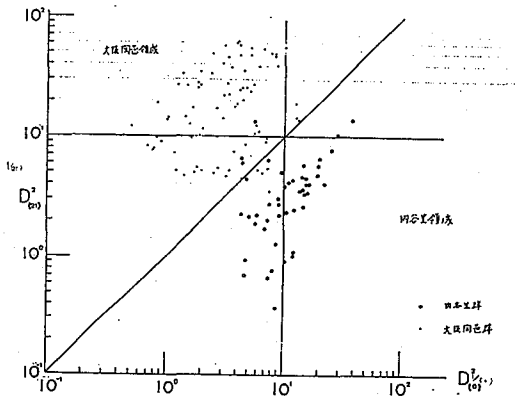
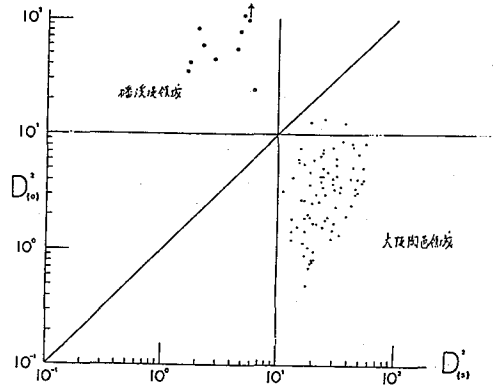
前回の研究で窯跡出土陶質土器の化学特性を使い、朝鮮半島南部地域の遺跡出土陶質土器の産地推定が行われた。新羅地域では月城遺跡の陶質土器はほとんどが地元、望星里群産であった。高靈地域でも地山岡、本権岡古墳群の陶質土器もほとんどが地元、内谷里群産であったが、数英、産地不明のものが検出された。しかし、星州星山岡57号墳のものも内谷里群と類似するものの、判別分析では内谷里群には帰属しなかった。その産地は内谷里群周辺に在るものとみられる。百濟地域でも多くの遺跡で地産、雲谷里群産と推定されるものが検出された。しかし、一部の遺跡には産地未定のものがまとまって検出された。これらの結果は新羅、高靈、百濟地域にはそれぞれ未発見の窯が存在する可能性を示唆している。他方、釜山周辺にはこれほどのところ、窯跡は発見されていないが、朝鮮半島内のどの窯にも対応しないものも多く、釜山周辺にも未発見の窯があるものと推定された。とくに、蓮山岡古墳群から出土したものはいずれも化学特性が類似しており、同一窯で作られたものと考えられる。このことから、蓮山岡古墳群周辺に窯があると推定された。しかし、インソク古墳群や金海七山岡古墳群は新羅の望星里群産か、高靈の内谷里群産と推定される陶質土器が検出された。

他方、大塚陶器群の須恵器と朝鮮半島の陶質土器との判別分析図を次ページに示す。Dは母集団(X)の重心からマハラノビスの汎距離である。これらの図を従って、大塚

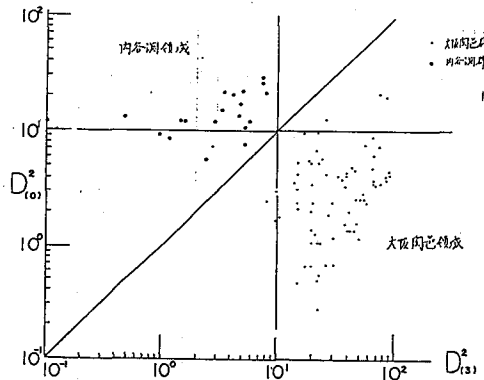
みつじとせず、ほかのゆきひら

府下の大庭寺遺跡，水阪遺跡，和歌山県下の
 楠見遺跡，田屋遺跡から出土した硬質土器の
 産地推定が試みられた。外見上は陶質土器と
 みられ多くは土器も大坂陶器産地であった。こ
 のことは須恵器生産技術が伝来した当初，大
 坂陶器産地朝鮮半島から渡来した工人集団が須
 恵器を製作し，それを周辺地域に配布した
 可能性が強いと考えられた。

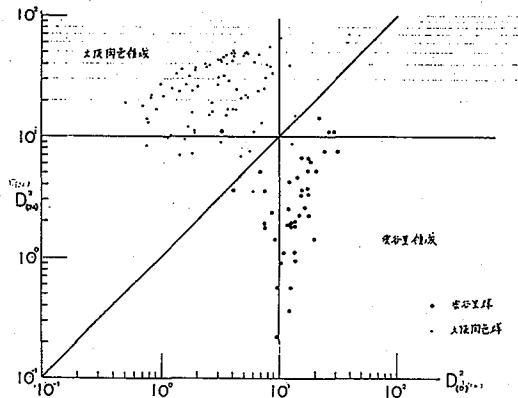
大坂陶器群と礪波堤群の相互識別 (K, Ca, Rb, Sr 因子) →



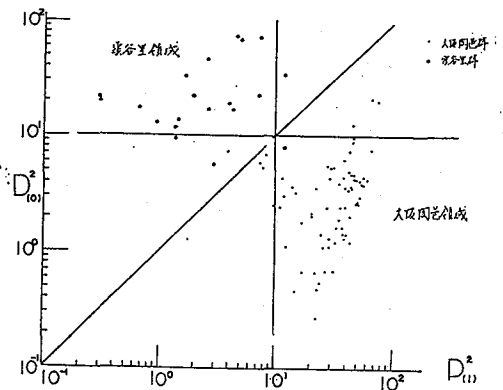
大坂陶器群と内谷呈群の相互識別
 (K, Ca, Rb, Sr 因子使用)



大坂陶器群と内谷呈群の相互識別
 (Ca, Rb, Sr, La 因子使用)



大坂陶器群と礪波堤群の相互識別
 (K, Ca, Rb, Sr 因子使用)



大坂陶器群と礪波堤群の相互識別
 (Ca, Rb, Sr, La 因子使用)

Discrimination of Japanese Sue Ware from Korean Hard Ware
 Toshikazu MITSUJI, Laboratory of Physical Chemistry, Nara University of Education
 Yukihiro NAKANO, Reactor Institute of Kyoto University

