

講演発表

第2日 10月27日(火)

第2日 10月27日 (火)

核 反 応	2 A 0 1 ~ 2 A 0 8
加速器利用	2 A 0 9 ~ 2 A 1 4
核 反 応	2 A 1 5 ~ 2 A 1 6
メスバウアー化学	2 B 0 1 ~ 2 B 0 6
中間子化学	2 B 0 7 ~ 2 B 0 8
ポジトロニウム化学	2 B 0 9 ~ 2 B 1 0
放射線損傷	2 B 1 1 ~ 2 B 1 2
熱蛍光	2 B 1 3 ~ 2 B 1 6
地中挙動	2 C 0 1 ~ 2 C 0 5
放射性元素	2 C 0 6 ~ 2 C 1 1
放射化分析	2 C 1 2 ~ 2 C 1 6

(阪大理・原研*) 二谷訓子*, 山口貴行, 矢野大作, ○高橋成人,
横山明彦, 斎藤 直, 馬場 宏, 篠原伸夫*

【はじめに】 ^{238}U の陽子誘起核分裂について、励起エネルギー(E_x)が18~45MeVの領域で非対称核分裂の質量分布の軽翼をGaussian curveでfittingした際のwidth parameter α は(1)式で表されるように E_x の増加とともに増えることが報告されている¹⁾。

$$\sqrt{\alpha - 106} = 0.235(E_x - 14.0) \quad (1)$$

式(1)は励起エネルギーが高い領域では質量分布において系統性が成立し、またその下限値が14MeVであることを示している。さらに $E_x=14\text{MeV}$ でのGaussian curveのFWHMは17.1amuで、この値は熱中性子誘起核分裂における質量分布のFWHMが約14amuであるのと比較するとかなり大きい。このことは $E_x=14\text{MeV}$ 付近で核分裂の様相が急激に変化することを示唆している。

ところでこの14MeVというエネルギーは ^{238}U の巨大双極子共鳴による核分裂が起こる領域であり²⁾、ひとつにはこれが核分裂の様相の変化に寄与していると思われる。また一方、second chance fissionが寄与している可能性も考えられる。そこで我々はこのことを調べるために $^{238}\text{U} + \text{p}$ 系について、励起エネルギーが11.7MeVから20.6MeVの範囲で核分裂片の核電荷分布や質量分布を測定した。

【実験】 実験には1.5mg/cm²厚みのA1箔上に UO_2 を厚さ1.5~2mg/cm²に電着したターゲットを用いた。各々のターゲットは核分裂片を捕集するために厚さ22.5mg/cm²の二枚のカーボン箔ではさんだ。また化学分離用のターゲットは、照射後酸に溶かしやすくするために数枚の薄いA1箔ではさんだ。

照射は大阪大学理学部附属原子核実験施設のサイクロトロンと、日本原子力研究所のタンデム加速器からの陽子ビームを用いて行った。短寿命核種の測定用に30分、長寿命核種の測定用に3時間の照射を行った。化学分離は、Sb, Te, Iと希土類元素について行った。非破壊および化学分離を併用した γ 線スペクトロメトリーにより核分裂片の生成断面積を求めた。

【結果と考察】 実験で得られた最確核電荷(Z_p)は励起エネルギーが20.9~25.2MeVでは核分裂片の質量とよい直線関係にあるが、一方11.9~17.9MeVの結果は軽フラグメントの領域でかなりこの直線からずれている。このことは低い励起エネルギーの核分裂においては $Z=50, N=82$ のdouble magic shellの効果が影響しているものと思われる。すなわちshell効果により、scission pointで重フラグメントは球形を保ち、一方その対となる軽フラグメントは大きな変形をうける。軽フラグメントは初期の励起エネルギーの大部分を受け取り、中性子を放出することによりそのエネルギーを消費すると考えられる。

つぎに得られた質量分布をGaussian curveでfittingした際のFWHMの励起エネルギー依存性をFig.1に示す。質量分布の重翼の半値幅はすべてのエネルギーにわたりほぼ一定であるが、軽翼の半値幅は $E_x=12.4\text{MeV}$ では重翼の値と同じであるが、励起エネルギーの増加とと

にたにのりこ、やまぐちたかゆき、やのだいさく、たかはしなると、よこやまあきひこ、さいとうただし、ばばひろし、しのはらのぶお

もに増加しほぼ $E_x=17\text{MeV}$ で最大値に達する。さらにエネルギーが増加するにつれてFWHMは減少し $E_x=20.6\text{MeV}$ で再び重翼の値に近づく。この軽翼と重翼のFWHMの変化の違いは中性子放出に起因していると思われる。さらに講演ではこれらの結果と合わせて巨大双極子共鳴やsecond chance fissionの寄与について考察する。

【文献】

- 1) S. Baba, H. Umezawa and H. Baba, Nucl. Phys. A175, 177(1971).
- 2) J. T. Cadwell, E. J. Dowdy, B. L. Berman, R. A. Alvarez and T. Meyer, Phys. Rev. C21, 1215(1980).

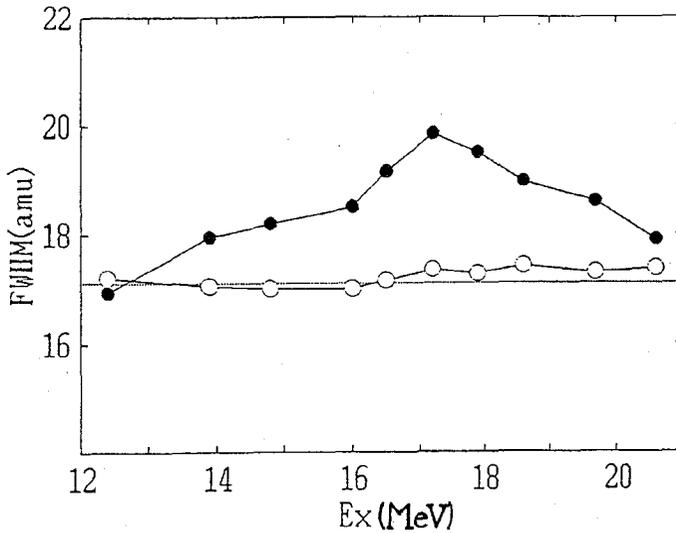


Fig. 1 The variation of the FWHM with excitation energy

●:light wing. ○:heavy wing

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

Noriko NITANI and Nobuo SHINOHARA, Japan Atomic Energy Research Institute
 Takayuki YAMAGUCHI, Daisaku YANO, Naruto TAKAHASHI, Akihiko YOKOYAMA,
 Tadashi SAITO and Hiroshi BABA, Faculty of Science, Osaka University

Fission characteristics of actinide nuclei in lower excitation energy (spontaneous and thermal neutron induced fission) are known to be different from those in the region above 20MeV. It has been pointed out that the fission characteristics, e.g. mass distribution, change around $E_x=14\text{MeV}$. On the other hand, it is the very energy at which fission due to the giant dipole resonance takes place. One might reckon, therefore, that the difference between the fission phenomena at lower and higher excitation energies is due to the difference of excitation modes. So the charge and mass distributions of the fission fragments were measured for the $^{238}\text{U}+p$ system in the range of $E_x=11.7-20.6\text{MeV}$ in order to elucidate the conjecture.

2A02 ^{238}U の光核分裂

(阪大理、東北大核理研*) ○山口貴行、高橋成人、横山明彦、矢野大作、
馬場 宏、榎本和義*、大槻 勤*

《はじめに》

$^{238}\text{U} + \text{p}$ 系の核分裂は、巨大双極子共鳴による核分裂がおこる領域を境に様相が急激に変化することが見出された。そこで、この領域における核分裂の様相の変化について、我々は放射化学的手法、及びカウンター法を用いて調べてきたが、巨大双極子共鳴と様相の変化との関係は明らかでない。そこで巨大双極子共鳴が関与していると報告されている ^{238}U の光核分裂反応について、放射化学的手法を用いて核分裂片の生成断面積の測定を行い、電荷分布及び質量分布について $^{238}\text{U} + \text{p}$ のそれと比較し、考察を行った。

《実験》

実験は、東北大学原子核理学研究施設ライナックのeビーム(60MeV, 30MeV)で白金コンパターを照射し、発生した制動放射線を用い、ターゲットには、76~78mg U/cm²のペレット(10mmφ)を用いた。

照射は、短寿命核種測定用に30分、長寿命核種測定、および化学分離用にそれぞれ3時間行った。照射したターゲットは、長寿命および短寿命核種用は、非破壊で、化学分離用はI、希土類を化学分離して、それぞれ試料とし、 γ 線測定を行い、BOBコードで解析、核分裂片の生成断面積を求めた。

《結果と考察》

光核分裂について求めた電荷の分散は ^{235}U の熱中性子核分裂のそれよりはやや大きく、重イオン融合核分裂よりはかなり小さい結果になった。

eビームのエネルギー60MeVにおける、生成断面積から得られた核分裂片の質量分布の相対値に、比較として励起エネルギー(E_x)~20MeVの $^{238}\text{U} + \text{p}$ の質量分布¹⁾を重ねて図1に示す。この2つを比べてみると、対称領域の谷が、 ^{238}U の光核分裂の方が、 $^{238}\text{U} + \text{p}$ 系より深くなっている。重翼側の分布は、 $^{238}\text{U} + \text{p}$ の系の場合とほぼ同じになったが、幅はやや狭く、 $^{235}\text{U} + \text{n}_{\text{th}}$ の系のもので非常に近くなった。また、軽翼側は、 $E_x \sim 20\text{MeV}$ の $^{238}\text{U} + \text{p}$ の系の場合と比べおよそ4amu左にシフトしている。したがってHeavy Fragmentの変形は $^{238}\text{U} + \text{p}$ の系とほぼ同じだが、Light Fragmentの変形が非常に大きいと考えられる。このためScission時の形状は長くのびており、運動エネルギーが小さいことが予想される。

講演ではさらに、電荷分布、質量分布について $^{238}\text{U}(\text{p}, \text{f})$ 反応と対比しつつ詳細な検討を加え、巨大双極子共鳴と $^{238}\text{U}(\text{p}, \text{f})$ の核分裂の様相の関係について考察したい。

やまぐちたかゆき、たかはしなると、よこやまあきひこ、やのだいさく、ばばひろし、
ますもとかずよし、おおつきつとむ

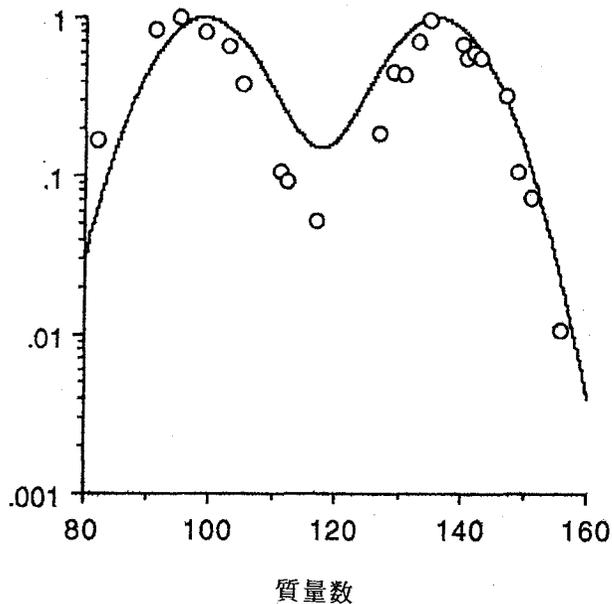


図1. eビーム60MeVにおける ^{238}U の光核分裂の質量分布
(図中の白丸。実線は $E_x \sim 20\text{MeV}$ での $^{238}\text{U} + \text{p}$ の質量分布)

《文献》

- 1) 二谷、大阪大学大学院理学研究科修士論文(1992)

PHOTOFISSION OF ^{238}U

Takayuki YAMAGUCHI, Naruto TAKAHASHI, Akihiko YOKOYAMA, Daisaku YANO and Hiroshi BABA, Faculty of Science, Osaka University
Kazuyoshi MASUMOTO and Tsutomu OHTSUKI, Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University

Characteristics of the ^{238}U photofission were studied radiochemically in comparison with proton fission of ^{238}U and thermal-neutron fission of ^{235}U . Charge dispersion was found slightly large compared with that of thermal-neutron fission but significantly smaller than that of heavy ion fission. The mass distribution of heavy fragment was more or less the same as in the case of the proton fission with $E_x = 20\text{MeV}$ whereas that of the light fragment was found to shift toward lighter mass side by about 4 amu. This implies that the degree of deformation at scission is of the same order for heavy fragments as the proton fission while light fragments are much more deformed compared to those of the proton fission.

(阪大理・原研*) ○横山明彦、杜 明進、矢野大作、高橋成人、
齋藤 直、馬場 宏、二谷訓子*、馬場澄子*、畑健太郎*

核分裂現象において核分裂片の質量分布は重要な観測量である。アクチニド領域の原子核に対する低エネルギー軽イオン誘起核分裂は、特徴的な質量非対称の分裂様式が優勢であることは周知の通りである。近年その中にも異なるいくつかの分裂様式が混じっているのではないかと主張され始めた¹⁾。一方、重イオン誘起核分裂の質量分布は、幅が広く対称分裂が優勢であることが知られている²⁾。これは、高励起エネルギーの系となるために粒子放出との競争過程で多様な核分裂経路をとり、その重ね合わせとしてこのような質量分布をあたえると理解されている。しかし、これは未だ定量的に証明されたわけではない。例えばKalpakchievaら³⁾は $^{243}\text{Am} + ^{40}\text{Ar}$ の核分裂において非対称な質量分布を観測している。また、最近では $^{238}\text{U} + ^{12}\text{C}$ -240MeVの系において、Leeら⁴⁾によって放射化学的手法を使った質量分布測定が行われ、異なる3つの核分裂機構、即ちFast Fissionを含む融合核分裂、ターゲット類似核の核分裂、Sequential Fissionの寄与があると主張された。

本研究では、 ^{12}C を入射粒子としウランを標的核とする重イオン核分裂において、励起エネルギーと標的核種(同位体)を変えて質量分布を測定し、質量分布を決めている核分裂の機構を探り、どのようにその質量分布が構成されるかを検討した。実験は原研タンデムバンデグラフと阪大核物理研究センターのAVFサイクロトロンからの ^{12}C ビームを用い、初期エネルギー85MeVから160MeVの範囲で放射化学的手法で行った。実験手法の詳細については以前の放射化学討論会⁵⁾で報告している。

質量分布を求めるためには、まず電荷分散を与える必要がある。電荷分散は低エネルギーの核分裂でよく調べられているように、ガウス分布で良く近似できる⁶⁾。そこでガウス分布を仮定し、分布幅のパラメータ σ を本実験の範囲内では、分裂片、分裂核、励起エネルギーに係わらず 1.05 ± 0.10 と決定した。これは文献値⁴⁾とも一致している。これをもとにして質量分布を求め、さらに分布の変化を特徴づけるため、ガウス分布でフィッティングしてみた。しかし、分布は単一のガウス分布ではうまく再現されず、その代わり同じ幅同じ高さの二つのガウス分布によってうまく再現されることが分かった。そこで恣意的ではあるが半値幅を31.2と固定し、ガウス分布の位置と高さを自由なパラメーターとしてフィッティングした。その結果の一部を表に示した。ここで興味深いのは励起エネルギーの増加に従って質量分布が狭くなる様相が実験で見られたが、その現象が二つのガウス分布の中心が接近していく様相として表わされていることである。幅が狭くなるという様相は、陽子ビーム励起のウラン核分裂にも同様に見出されている⁷⁾ことから、重イオン核分裂において分布位置に近い非対称分布が重なって広い対称分布を構成しているという可能性を示唆している。

なお、表には全核分裂断面積 σ_t とフィッティングの χ^2 値を併せて示した。また、ター

よこやまあきひこ、どうみんじん、やのだいさく、たかはしなると、さいとうただし、
ばばひろし、にたにのりこ、ばばすみこ、はたけんたろう

ゲット類似核の核分裂は、このエネルギー領域では5%以下程度であったので無視している。

[参考文献]

- 1) U. Brosa et al., Z. Naturforsch. 41a (1986) 1341.
- 2) J. V. Kratz et al., Phys. Rev. C1 (1976) 2347.
- 3) R. Kalpakchieva et al., Z. Phys. A283 (1977) 253.
- 4) C. H. Lee et al., Phys. Rev. C38 (1988) 1757.
- 5) 杜ら、第31回放射化学討論会 福岡 1A14 (1987).
- 6) A. C. Wahl et al., Phys. Rev. 126 (1962) 1112.
- 7) S. Baba et al., Nucl. Phys. A175 (1971) 177.

Table 1. Results of the least square fit using the double-Gaussian distribution. Letters L and H designate the light and heavy wings, respectively.

Target Nuclide	E_x (MeV)	Centroids (amu)		Height (mb)	σ_I (b)	χ^2
		L	H			
^{233}U	46	101.3 ± 0.6	124.9 ± 0.5	16.2 ± 2.5	0.54 ± 0.09	1.75
	50	100.7 ± 0.6	125.9 ± 0.3	21.8 ± 3.4	0.72 ± 0.11	3.05
	61	100.8 ± 0.6	124.6 ± 0.4	29.4 ± 4.5	0.97 ± 0.15	1.95
^{235}U	46	102.0 ± 0.6	130.0 ± 0.4	16.1 ± 1.79	0.53 ± 0.06	1.66
	50	102.7 ± 0.7	129.0 ± 0.2	18.1 ± 2.0	0.60 ± 0.07	3.72
	61	101.8 ± 0.5	127.7 ± 0.4	28.4 ± 3.0	0.94 ± 0.10	4.81
^{238}U	46	103.9 ± 0.5	130.6 ± 0.4	10.0 ± 1.1	0.33 ± 0.04	8.89
	50	104.1 ± 0.6	132.1 ± 0.2	15.2 ± 1.6	0.50 ± 0.06	4.72
	61	104.5 ± 0.4	130.9 ± 0.4	28.5 ± 3.0	0.95 ± 0.10	3.43

MASS CHARACTERISTICS OF THE FRAGMENTS IN THE FISSION OF URANIUM ISOTOPES
INDUCED BY ^{12}C ION

Akihiko YOKOYAMA, Ming-Chin DUH, Daisaku YANO, Naruto TAKAHASHI, Tadashi SAITO,
Hiroshi BABA. Faculty of Science, Osaka University

Noriko NITANI, Sumiko BABA, Kentaro HATA, Japan Atomic Energy Research Institute

^{238}U , ^{235}U , and ^{233}U were irradiated with ^{12}C ions of the energy between 85MeV and 160MeV to measure the fission product nuclei radiochemically and elucidate the feature of the heavy-ion-induced fission of actinides. The width of the obtained mass yield distribution was found to decrease as energy increases. This suggests that the broad single Gaussian distribution generally accepted for heavy-ion fission should be replaced by a double-Gaussian distribution; the separation of the centroids reduced as energy increases.

2A04

$^{209}\text{Bi} + ^{18}\text{O}$ 反応系における核分裂

(都立大理・原研*・東北大核理研**) ○西中一朗、谷川勝至、
宮本真哉、末木啓介、中原弘道、塚田和明*、間柄正明*、篠原伸夫*、
永目諭一郎*、池添博*、工藤博司*、大槻勤**

【はじめに】

最近、軽アクノイド元素の核分裂においても非対称な質量分割と対称な質量分割に独立したチャンネルが存在することが実験的¹⁾に検証されてきている。また、このチャンネルは原子核の殻構造、とくに中性子の殻構造に強く影響されていると予測されている²⁾。ところが、質量分割の様相が分裂核の中性子数にどのように依存しているかを実験的に調べられている例はほとんどない。これまでに演者らは、軽アクチノイド元素付近の領域で質量分割の非対称性、対称性と分裂核の中性子数との関係を明らかにすることを目的として、中性子欠損核の複合核 (^{225}Pa) を生成する $^{209}\text{Bi} + ^{16}\text{O}$ 反応系の核分裂におけるいくつかの事象を主に放射化学的手法を用いて調べてきた³⁾。 $^{209}\text{Bi} + ^{16}\text{O}$ 反応系の核分裂では、主として対称な質量分割であった。そこで今回は、中性子数のふたつ大きい複合核 (^{227}Pa) を生成する $^{209}\text{Bi} + ^{18}\text{O}$ 反応系を選び、両反応系の質量分割の違いが見られるかを調べた。実験はインビームで核分裂片の飛行時間、運動エネルギーの測定を行なった。

【実験】

実験は日本原子力研究所のタンデム加速器の L4 ライン中型散乱槽 (直径1m) において、エネルギー 85MeV の $^{18}\text{O}^{5+}$ ビームを用いて行なった。ターゲットにはカーボン膜 ($10\mu\text{g}/\text{cm}^2$) に蒸着した ^{209}Bi 金属 ($50\mu\text{g}/\text{cm}^2$) を使用し、ビーム方向61度で核分裂片の飛行時間 (TOF) と運動エネルギーを同時測定した。Fig. 1に測定器の配置図を示した。飛行時間測定を行なったマルチチャンネルプレート検出器 (MCPD)

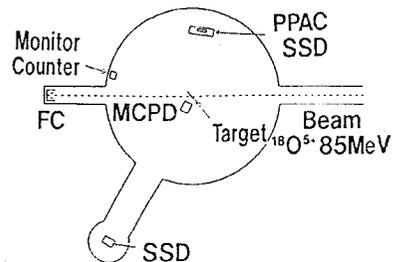


Fig.1. Schematic view of experimental set-up.

と表面障壁型半導体検出器 (SSD) との距離は103.4cmであり、SSDの立体角は0.25msrである。このSSDでは飛行時間測定のストップ信号とエネルギーを測定した。データはリストモードで収集するが、その際に生じるチャンスコインシデンスの ^{18}O ビームの弾性散乱と核分裂片のデータとを判別する必要がある。そこで、ビーム方向261度に立体角44msrの平行板アヴァランシェ検出器 (PPAC) を設置し、ビーム方向61度で飛行時間を測定した核分裂片の対分裂片を同時測定した。飛行時間と運動エネルギーの校正、およびSSD測定によって生じる波高欠損、プラズマ遅延の補正のため、 ^{241}Am の α 線と、ターゲット ^{209}Bi , ^{207}Ag ($25\mu\text{g}/\text{cm}^2$) による弾性散乱の ^{18}O の測定を行った。さらに ^{209}Bi , ^{207}Ag ($25\mu\text{g}/\text{cm}^2$) , ^{209}In ($50\mu\text{g}/\text{cm}^2$) , ^{209}Sb ($75\mu\text{g}/\text{cm}^2$) の4つのターゲット ($10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 厚カーボン膜に蒸着) に350MeVの $^{127}\text{I}^{12+}$ ビームを照射し、生成する反跳粒子、弾性散乱粒子の測定も行なった。

にしなか いちろう、 たにかわ まさし、 みやもと しんや、 すえき けいすけ、
なかはら ひろみち、 つかだか ずあき、 まがら まさあき、 しのはら のぶお、
ながめゆ いちろう、 いけぞえ ひろし、 くどう ひろし、 おおつき つとむ

【結果・考察】

この測定系における分解能は、弾性散乱による ^{18}O のペクトルの場合、エネルギー77.7MeVの半値幅は0.4MeVで、飛行時間39.9nsecのFWHMは0.17nsecである。測定データの解析から求めた質量の分解能は、 ^{127}I による反跳粒子In(原子量114.8)では、FWHMが2.4amuである。SSDの波高欠損はKaufman⁴⁾らの式を用い、そのパラメーターは測定した反跳粒子のデータより求めた。

実験結果から求めた $^{209}Bi+^{18}O$ 反応系の核分裂片の運動エネルギー分布、光速に対する相対速度分布、質量分布をFig. 2a, b, 3に示した。これらは一次分裂片から中性子が放出した後の二次分裂片の分布である。質量分布は主として対称な分布であり、ガウス分布としてフィティングしたときの最確値 μ は110.6で、FWHMは31amuである。放射化学的手法で求めた $^{209}Bi+^{16}O$ 反応系の質量分布(FWHM=25amu)で複合核の励起エネルギー(32MeV)が等しいデータと比較すると(Fig. 3)、複合核の中性子数の2つ大きい本反応系の方が幅が広い。さらに解析を展開し、これらの解析結果と分割機構の関係について考察する。

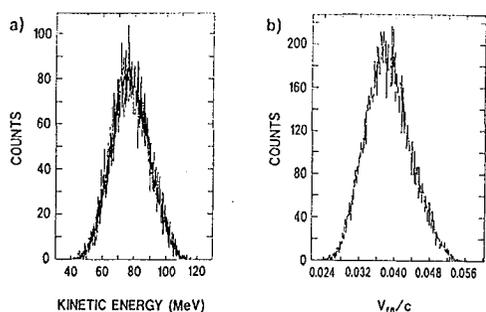


Fig.2 a)Kinetic energy and b)velocity distributions for secondary fragments.

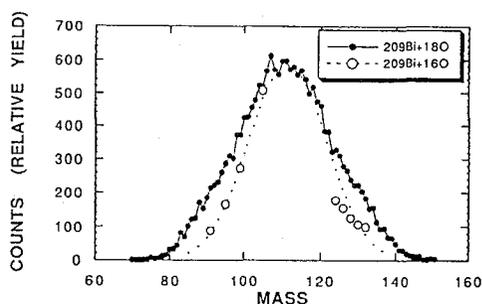


Fig.3 post-neutron mass distribution in $^{18}O+^{209}Bi$ (points) and $^{16}O+^{209}Bi$ (circles) reactions.

【参考文献】

- 1) T. Ohtsuki et. al, Phys. Rev. Lett., 66(1991)17
- 2) P. Möller, Nucl. Phys. A192(1972)529
- 3) 末木、西中他、第36回放射化学討論会、2A05, 2A06(1992)
- 4) S. B. Kaufman et. al, Nucl. Instr. and Meth., 115(1974)47

NUCLEAR FISSION IN $^{18}O+^{209}Bi$ REACTION

Ichiro NISHINAKA, Masashi TANIKAWA, Shinya MIYAMOTO, Keisuke SUEKI,
Hiromichi NAKAHARA, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University
Kazuaki TSUKADA, Masaaki MAGARA, Nobuo SHINOHARA, Yuichiro NAGAME,
Hiroshi IKEZOE, Hiroshi KUDO, Japan Atomic Energy Institute
Tsutomu OHTSUKI, Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University

Time of flight and kinetic energy of fission fragments in $^{18}O+^{209}Bi$ reaction are measured in compound nucleus excitation energy of 32MeV. The full-width at half maximum (FWHM) value of post-neutron mass distribution in this reaction is 32amu and larger than that obtained from radiochemical measurement in $^{16}O+^{209}Bi$ reaction at the same compound nucleus excitation energy.

(都立大理) ○末木啓介・西中一朗・谷川勝至・中原弘道
(原研・化学部) 塚田和明

[はじめに]

演者らは、核分裂片の運動エネルギーを生成物の質量数と原子番号に対する情報として得るために放射化学的方法による微分飛程測定法を検討してきた。¹⁾ ^{252}Cf の自発核分裂生成物に対して行い、得られた微分飛程分布のデータから飛程と運動エネルギーの関係を求めた。更に、 $^{209}\text{Bi}+^{16}\text{O}$ 反応系における核分裂生成物の運動エネルギー分布を調べた。核分裂片の運動エネルギーの入射エネルギー依存性は実験精度内で認められなかった。しかし、得られた独立生成物であるCs同位体による運動エネルギーの結果は一般的な質量数に対する変化とは異なる点が見いだされた。今回は、この問題について特に考察したい。

[実験]

実験は、原子核研究所SFサイクロトロンでのRI照射コースを使用して行った。この微分飛程法のセットアップについては前回報告した。¹⁾ 放射性生成物をAl箔膜十数枚に捕集してその放射能分布を求めた。特に、Cs同位体についての測定は化学分離を行ったのちに測定した。観測されたCs同位体は表1に示すように3核種についてである。先に得られている飛程と運動エネルギーの関係から重イオン核反応系における運動エネルギーを得た。

[結果と考察]

[運動エネルギーの質量数依存性] 非破壊測定の実験結果から質量数96～131までのいくつかのRIに対して運動エネルギーを得た。図1に横軸分裂片の質量数、縦軸に得られた運動エネルギーで示した。図で分かるように質量数が大きくなるとその運動エネルギーは小さくなる一般的な傾向を持っている。ただし、前後の質量数で比較するとそれほど明確な関係はない場合がある。対称分裂生成物の質量数付近では全運動エネルギーを概算すると約160 MeVが得られた。

[Cs同位体の運動エネルギー] Csの同位体の実験で得られたAl中の飛程分布を図2に示す。得られたその平均飛程及び運動エネルギーについては表1に示す。入射エネルギーはそれぞれターゲットの中央における実験室系のエネルギーである。図3にその時の生成収率²⁾と運動エネルギーの関係を示してみた。そして、一般的に運動エネルギーは、質量数が小さいほど大きくなる傾向があるが、その傾向とは異なる。この実験で得られた運動エネルギーは中性子を放出した後の質量に対して観測したものである。実際に核分裂のscission直後における核分裂片が持っていた運動エネルギーをどのように反映しているのか考える必要が生じる。今回報告する内容では、核分裂片の初期の運動エネルギーと励起エネルギーをいくつか仮定して、その後の中性子放出などを考えることによって、独立した同位体の運動エネルギーの変化について考察する。

すえき けいすけ、にしなか いちろう、たにかわ まさし、なかはら ひろみち
つかだ かずあき

Table 1 Result of cesium isotopes by differential range method.

nuclei	half-life	94 MeV $^{16}\text{O}+^{209}\text{Bi}$		103 MeV $^{16}\text{O}+^{209}\text{Bi}$	
		mean range (mg/cm ²)	kinetic energy (MeV)	mean range (mg/cm ²)	kinetic energy (MeV)
^{132}Cs	6.47 d	3.16 ± 0.03	55.5 ± 0.6	3.16 ± 0.02	54.1 ± 0.4
^{134m}Cs	2.91 h	3.28 ± 0.09	58.6 ± 2.3		
^{134g}Cs	2.06 y	3.25 ± 0.09	57.3 ± 2.2	3.33 ± 0.01	59.2 ± 0.3
^{136}Cs	13.1 d	3.31 ± 0.02	58.7 ± 0.4	3.00 ± 0.02	46.6 ± 0.5

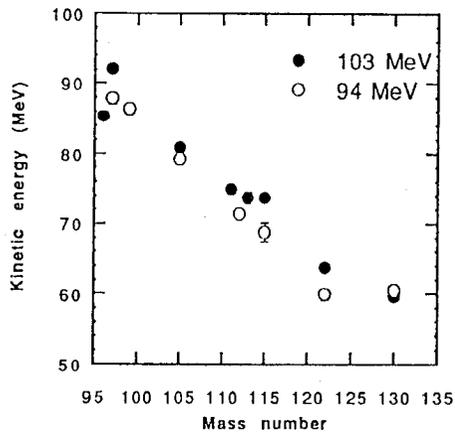


Fig. 1 The kinetic energy of fission products by differential range method

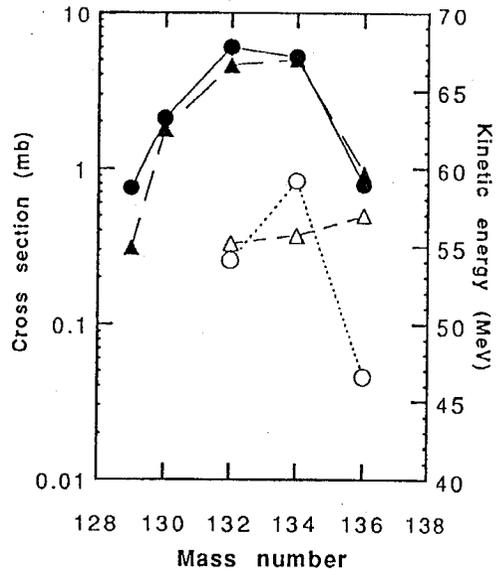


Fig. 2 Cross section and kinetic energy of cesium isotopes. Closed points are cross section and opened points are kinetic energy. Circle points are 103 MeV and triangle points are 94 MeV.

- 1) 末木ら、第34回放射化学討論会 1A09(1990)、末木ら、第35回放射化学討論会 2P14(1991)。
- 2) 西中ら、第35回放射化学討論会 1A16(1991)。

KINETIC ENERGIES OF FISSION PRODUCTS IN NUCLEAR REACTION $^{209}\text{Bi}+^{16}\text{O}$ BY DIFFERENTIAL RANGE METHOD.

Keisuke SUEKI, Ichirou NISHINAKA, Masashi TANIKAWA and Hiromichi NAKAHARA, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University,

Kazuaki TSUKADA, Department of Chemistry, Japan Atomic Energy Research Institute.

The kinetic energies of heavy ion nuclear fission product were investigated by differential range method. The total kinetic energy had about 160 MeV. It was interesting that cesium isotopes, which had independent yield, showed the kinetic energy. The kinetic energies of independent yield indicated fragment energies at post-neutron emission. But the energies were discussed kinetic energy and excitation energy at scission.

【はじめに】

核分裂における質量分割の大きな特徴に分割の非対称性、対称性がある。アクチノイド元素の核分裂における非対称な質量分割は、分裂核の殻構造に由来するものと推察される。演者らは、分裂核の中性子数の違いと質量分割の様相（非対称性、対称性）との関係を明らかにすることを目的として、重イオン反応によって生成する中性子欠損核の核分裂現象を飛行時間測定などのインビームの実験¹⁾のほか、放射化学的方法²⁾を用いて調べてきた。放射化学的方法の特徴は、測定可能な核種などに制限があるが、精密な測定が可能な点であり、さまざまな反応において核分裂の二次分裂片の質量分布や核電荷分布などの測定に用いられてきた。本研究の放射化学的手法を用いた実験では、中性子欠損の複合核 ^{225}Pa を生成する $^{20}\text{Bi}+^{16}\text{O}$ 反応系における核分裂現象、とくに同位体分布に着目して調べてきた²⁾。同位体分布は放射化学的方法による有効な研究対象のひとつであり、核分裂生成物の核電荷密度、中性子放出、同位体収率など核分裂時の多くの情報を与える。昨年 の 討 論 会 で は 同 位 体 分 布 に 見 ら れ る 殻 構 造 の 影 響 を に つ い て 考 察 し、ま た 中 性 子 欠 損 核 の 質 量 分 布 を 電 荷 分 布 の 補 正 から で は な く、同 位 体 分 布 から 求 め る 方 法 に つ い て 検 討 し た。

今回、新たに複合核 ^{228}U を生成する $^{20}\text{Bi}+^{19}\text{F}$ 反応系についても、同様に同位体分布を観測する実験を行った。前回までの結果と比較検討し、軽アクチノイド中性子欠損核の核分裂における質量分布及び同位体分布にみられる殻構造の影響などについて考察する。

【実験】

日本原子力研究所のタンデム加速器のR2ライン照射装置において、140MeVの $^{19}\text{F}^{8+}$ ビームを用いて実験を行った。ターゲット位置でのエネルギーが95, 99, 104, 111MeVになるように適当な厚みのアルミ箔によってビームのエネルギーを減衰させた。平均のビーム強度は約200nA、照射時間は30分から2時間である。金属Biターゲット(約800 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)及びアルミ捕集箔は非破壊、あるいは化学分離操作後、ガンマ線測定を行った。

【結果、考察】

通常、高励起状態の分裂直後の核分裂片は中性子放出によって脱励起した後(二次分裂片)、ベータ崩壊する。したがって、核分裂生成物の放射能測定から反応断面積を求めるとき、ほとんどの測定した核種はベータ崩壊の影響を受ける。中性子過剰核の核分裂片は半減期が短いものが多く、その同位体分布はオンラインの質量スペクトルメトリーなどによって研究が行われてきた³⁾。ところが $^{20}\text{Bi}+^{16}\text{O}$ 、 $^{20}\text{Bi}+^{19}\text{F}$ のような重イオン反応では、中性子欠損の複合核が分裂し、Sb, I, Csなどの元素には同位体鎖列上で安定核に挟まれたシールド核が数多く生成するので、放射能測定からもFig. 1のような同位体分布が得られる。

にしなかいちろう、たにかわまさし、すえきけいすけ、なかはらひろみち、
つかだかずあき、まがらまさあき、しのはらのぶお、ながめゆいちろう、
くどうひろし、こばやしとかゆき

Fig. 1は入射ビームのエネルギーが、104MeVのときの $^{209}\text{Bi}+^{19}\text{F}$ 反応による二次分裂片Sb, I, Csの同位体分布である。

また、Fig. 2には $^{209}\text{Bi}+^{19}\text{F}$ 、 $^{209}\text{Bi}+^{16}\text{O}$ 両反応系のCs同位体分布の最確値(A_p)の励起エネルギー変化を表した。この最確値(A_p)の励起エネルギー変化は、核分裂片の脱励起過程において荷電粒子の放出確率は非常に小さいことを考慮すると、その同位体の分裂前後の中性子放出を反映していると考えられる。

さらに詳細な解析を進め、同位体分布から推測した中性子放出数やそれぞれの同位体の収率の励起エネルギー変化など、 $^{209}\text{Bi}+^{19}\text{F}$ 、 $^{209}\text{Bi}+^{16}\text{O}$ 両反応系において観測されたさまざまな現象が核分裂の機構とどのような関係があるのか、考察を行う。

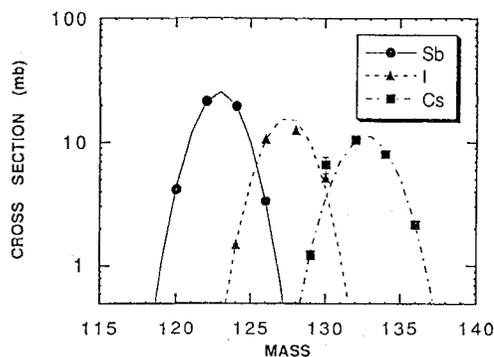


Fig. 1 Isotopic distributions of Sb, I and Cs in the fission of the $^{209}\text{Bi}+^{19}\text{F}$ reaction. The incident beam energy is 104MeV.

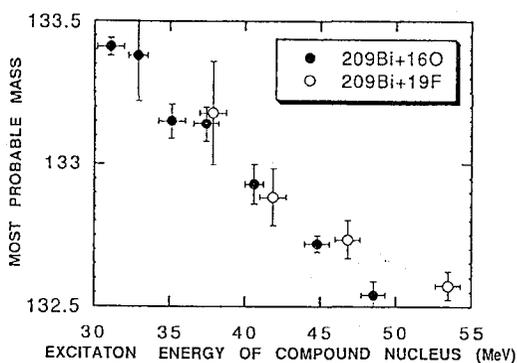


Fig. 2 Most probable mass of isotopic distributions of Cs from ^{16}O and ^{19}F induced fission of ^{209}Bi as a function of compound nucleus excitation energy.

【参考文献】

- 1)西中他、第36回放射化学討論会、2A06(1992)
- 2)西中他、第35回放射化学討論会、1A16(1991)
- 3)P. A. Beeley et. al, Phys. Rev. C, 28(1983)1188

ISOTOPIC DISTRIBUTIONS OF FISSION PRODUCTS FROM NEUTRON-DEFICIENT NUCLEI IN LIGHT ACTINIDE REGION

Ichiro NISHINAKA, Masashi TANIKAWA, Keisuke SUEKI, Hiromichi NAKAHARA, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

Kazuaki TSUKADA, Masaaki MAGARA, Nobuo SHINOHARA, Yuichiro NAGAME, Hiroshi KUDO, Japan Atomic Energy Research Institute

Takayuki KOBAYASHI, Kitasato University

The mass and isotopic distributions in the fission of the $^{16}\text{O}+^{209}\text{Bi}$ and $^{19}\text{F}+^{209}\text{Bi}$ reactions have been measured using Ge Spectroscopy. In this two reactions the Sb, I and Cs isotopic distributions composed of some shielded nuclides are obtained in several excitation energies of each compound nucleus. Total number of neutrons emitted per fission event have been deduced from the centroid of these isotopic distributions. The reaction mechanism, charge division process and so on will be discussed in fission from neutron-deficient nucleus in light actinide region.

(都立大理・ドレスデン工科大学) ○末木啓介・中原弘道・H. Maerten

[はじめに]

核分裂の分裂片の収率曲線は、今まで多くのグループによって考えられているが、最近では、Brosaらによって核分裂の運動エネルギーと収率曲線に関する理論的考察がなされている。¹⁾ただし、この時の重要な仮定として核分裂のscission時における分裂片はある質量数を中心にガウス分布をとりうることを液滴の運動から推定している。そこで、今研究ではscission point model²⁾を基に核分裂片の収率曲線はどのように考えられるかを、いくつかの実験結果とあわせることを試みながら、考察を進めてみた。

[基本式]

scission point modelにおいて変形している分裂片に対して生成確率が次式、

$$P(A,Z,\{\beta\}) \approx \exp\{-[V(A,Z,\{\beta\},\tau) + E_{c,kin}(A,Z,\{\beta\},\tau)]/T_c\}$$

で与えられる。ここで、scission時ポテンシャル V はクーロン力 V_{coul} とproximityポテンシャル V_N と個々の分裂片のポテンシャルエネルギーによって

$$V(A,Z,\{\beta\},\tau) = V_{coul}(A,Z,\{\beta\}) + V_N(A,Z,\{\beta\}) + \sum [V_{LDM}(A_i, Z_i, \{\beta_i\}) + \delta S(N_i, \{\beta_i\}, \tau) + \delta S(Z_i, \{\beta_i\}, \tau) + \delta P(N_i, \{\beta_i\}, \tau) + \delta P(Z_i, \{\beta_i\}, \tau) - \Delta(N_i, \{\beta_i\}, \tau) - \Delta(Z_i, \{\beta_i\}, \tau)],$$

$$i=1,2$$

表される。

特に、scission時における形状は分割された分裂片の変形度 β と分裂片の端から端の距離 d_0 で記述される。

[計算]

今までに計算された質量分布は、質量数132前後が非常に大きく顕れる結果が得られていた。これをMaertenは d_0 を変えることによって解消した。³⁾今回は核分裂片の変形に対してどのようなポテンシャルを持つのかを考えた。例えば、図1に示すような2つの核分裂片に対してそれぞれの変形度を変えることによってえられるポテンシャルを計算すると $N=82$ の分裂片では球形に近いところにポテンシャルの最少が存在している。それに対して、一般的に良く言われる変形している殻構造が存在していると思われる $N=88$ の周辺では確かに変形の大きなところにポテンシャルの最少が見いださる。そして、その中間に当たる質量数では両方が共存したものが見いだされる。これらの結果を実験で得られている質量収率曲線と比較した場合に、変形度の違う領域を別々に質量曲線を求めてみるという試みを行った。この考え方はscission point modelでは、核分裂するときの核分裂核がsadle pointからscission pointまでどのような経路でどのように進むのか考えていないために全てのspaceを同様な計算の基で行ってきたが、multi-modeの考え方からは、sadle pointにおいて対称分裂と非対称分裂は通る障壁が違うことなどからこの時点でそれぞれのmodeに対する収率は決まってしまうと考えられる。従って、この場合にはそれぞれについて質量分布を考える必要があると思われる。同様に今までscission point modelでは再現できなかった非対称分裂につ

すえき けいすけ、なかはら ひろみち、H. マーテン

いても変形度の違う分裂はその全体の収率自体はsaddleからscissionの何処か途中で決まってしまうと考えることによってそれぞれの質量分布を計算する試みを行った。この考え方は、実験結果を中心にそれにいかにscission point modelで考えられるかという提案であり。核分裂の質量分布がsaddleからscissionの間で全体的な分配（これがどのように決まるのかは今回は考えていない）を決めるとして、その後scission point近傍では最終的な広がりを与えるという考え方である。 $^{232}\text{Th} + p$ 反応系を考え ^{233}Pa の系について計算を試みた。この計算では、運動エネルギーについて実験値⁴⁾と計算が出来るだけ合うように d_0 を変えてある。N=82およびN=88周辺にそれぞれ広がりを持つ分布を与えるが、幅に関しては、実験値よりかなり狭いことが示された。

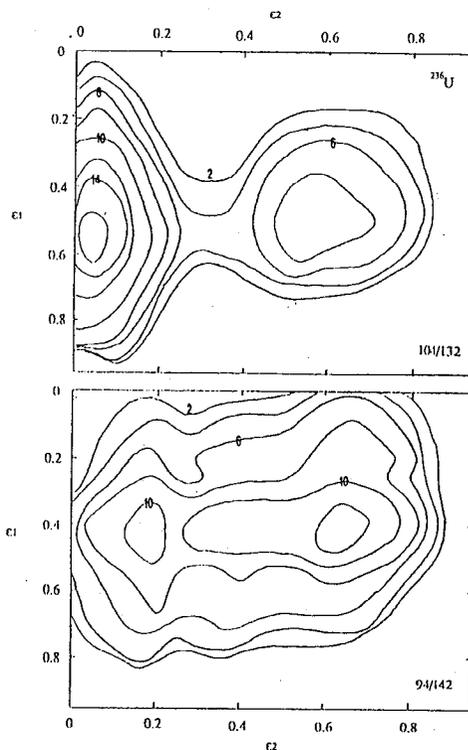


Fig. 1 (Inverse) Potential energy surfaces for the 104/132 and 94/142 fragmentations at most probable charge ratio in ^{236}U calculated with microscopic energy terms.

- 1) U. Brosa et al., Phys. Rev. C38, 1944(1988)
- 2) B.D. Wilkins, Phys. Rev. C14, 1832 (1976)
- 3) H. Maerten, Dynamical Aspects of Nuclear Fission(Edit. J.Kristiak and B.I. Pustylink), pp32(1992)
- 4) T. Ohtsuki et al., Phys. Rev. Lett. 66,17 (1991)

THE STUDY ON MASS YIELD CURVE OF NUCLEAR FISSION BY SCISSION POINT MODEL

Keisuke SUEKI, Hiromichi NAKAHARA, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University,
Horst MAERTEN, Institute for Nuclear and Atomic-Physics, Dresden University of Technology

The mass yield curve of nuclear fission was calculated by scission point model. The shape of the scission configuration is described by the deformation of the individual fragments and distance between the tips of the fragments at scission. The shape were spherical nuclei at N=82 and deformed nuclei at N=88. This paper was thought that fission has multi-mode and yield of each mode was independent scission configuration. The calculation of scission point model was thought ^{233}Pa that has been $^{232}\text{Th}+p$ reaction system.

(東北大核理研、原研、都立大理) ○大槻勤、笠木治郎太、菅原真澄、池添博、永目論一郎、篠原伸夫、間柄正明、塚田和明、西中一郎、谷川勝至、末木啓介

【はじめに】

重イオン反応や核分裂反応に伴う粒子放出のメカニズムを調べる実験では、その Multiplicity や放出粒子のエネルギーを測定する実験が盛んに行われているが、その検出でも種々の方法が試されてきている。また、加速器の高度利用のためには効率の良い実験が望まれ、より多くの検出器の使用が求められてきているのが現状である。近年、一般的に利用されてきた Si-固体検出器から、耐久性や粒子弁別能の優れた検出器としてシンチレータを用いた検出システムが急速に進歩してきた。この方法ではクリスタル中でのシンチレーション壊変に異なった成分が存在し、次のような式で示される。^{1,2)} すなわち、

$$L(t) = L_s \exp(-t/\tau_s) + L_f \exp(-t/\tau_f) \quad (1)$$

ここで、 $L(t)$ は時間 t でのシンチレーション壊変量を表し、 L_s と L_f は遅い成分と早い成分の発光量を、そして、 τ_s と τ_f はそれぞれの壊変のタイムコンスタントである。実際に、 L_s と L_f には粒子とエネルギー依存性が存在することが知られていて、この性質を利用して粒子弁別をおこなう。これらのシンチレータには NaI(Tl) や CsI(Tl)、BaF₂、BGO などがあり、よく使用されるものとして CsI(Tl) や BaF₂ などが上げられる。これらのシンチレータは整形しやすく、大立体角として使用できる利点もあり、また、透過型の Si-固体検出器と組み合わせで ΔE -E テレスコープ検出器としても使用可能である。我々は、重イオン反応に伴う軽粒子の Multiplicity や核分裂に伴う粒子放出機構を調べるために CsI(Tl)-PM システムと BGO-PM システムの検出器を用意し、軽粒子弁別の性能を検討中である。

【実験】

シンチレータ CsI(Tl) と BGO の結晶、1 インチ ϕ x 1 インチ h のものをフォトマルの前にアルミ上着のマイラーで遮光して取付け、実験に用いた。ターゲットとして ²⁷Al と ²⁰⁹Bi を使い、また、原研タンデム加速器より得られる ¹⁶O ビーム 145MeV を用いて実験を行った。CsI(Tl)-PM は前方 20 度近辺に設置しておいた。フォトマルからのアノードシグナルを二つに分け、一方は増幅した後直接二つの QDC(LeCroy 2249W) に、もう一方のシグナルは CFD と GDG を用いて二つのゲートをつくるのに用いた。また、これら軽粒子とコインシデンスする重イオンや核分裂片を測定するために、前方 60 度方向に 1m の TOF システムを組み上げておいた。

【結果】

反応系 ¹⁶O + ²⁷Al において得られたシンチレーションのシグナルとゲートの様子を図 1 に

おおつきつとむ、かさぎじろうた、すがわらますみ、いけぞえひろし、ながめゆいちろう、しのはらのおお、まがらまさあき、つかだかずあき、にしなかいちろう、たにかわかつし、すえきけいすけ

示す。CsI(Tl) のシンチレータを用いた実験では二つのゲートに入った発光量をそれぞれ (S_f) と (S_s) とすると、これらの関係は 2 図のようになる。明らかに p から d, t, ^3He , ^4He , そして、C 領域まで粒子を識別できることを示している。この方法では、今までよく用いられてきた Si-固体検出器では達成されなかった質量領域まで粒子弁別が可能になることがわかる。しかし、エネルギー校正の点においてまだ十分な精度が得られておらず、今後の課題として残っている。また、 $^{16}\text{O}+^{209}\text{Bi}$ の反応系では軽粒子の放出量が少なく核分裂片とのコインシデンスはほとんどなかった。

1) J. Alarja et al., Nucl. Instr. Meth., A242(1986)352.

2) F. Benrachi et al., Nucl. Instr. Meth.,

A281(1989)137.

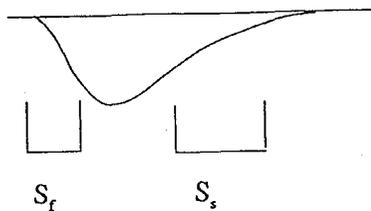


Fig.1 The position of the gates relative to the anode signal in order to extract the fast and slow components of the CsI(Tl) signal.

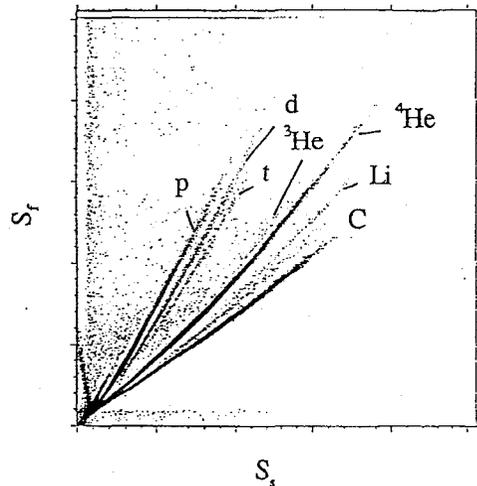


Fig.2 Bidimensional fast vs slow component spectrum for light charged particles measured in the $^{16}\text{O}+^{27}\text{Al}$ reaction at bombarding energy 145 MeV and at a detection angle of 20° .

LIGHT CHARGED PARTICLES IDENTIFICATION WITH SCINTILLATORS AND APPLICATION

Tsutomu OHTSUKI¹, Jirota KASAGI¹, Masumi SUGAWARA¹, Hiroshi IKEZOE², Yuichiro NAGAME², Nobuo SHINOHARA², Masa-aki MAGARA², Kazu-aki TSUKADA², Ichiro NISHINAKA³, Katsushi TANIKAWA³, Keisuke SUEKI³, 1)Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University, 2)Japan Atomic Energy Research Institute, 3)Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

In order to investigate the light charged particle emission in heavy ion collisions and fission, crystal scintillators with two light decay components are used to detect and identify p, d, t, ^3He , ^4He and another heavier particles. It is found that charge and mass separations are achieved to $Z=6$. The experimental setup and detail procedures are shown.

(高エネ研) ○沖 雄一、沼尻正晴、三浦太一、鈴木健訓、近藤健次郎

【緒言】 運転中の高エネルギー陽子加速器トンネル内には、高い放射線場が発生しており、特に中性子は熱中性子領域からGeV領域まで非常に広く分布したエネルギースペクトルを持っている。このため加速器構成機器は、核破碎反応をはじめとする核反応によって放射化され、内部に多種類の放射性核種が生成しており、これらの機器を取り扱う場合には注意が必要である。放射線管理の観点からは、生成している放射性核種の種類と量の情報が不可欠であるが、日常的な放射線測定の実検出器では検出できない核種も少なくない。その代表としてあげられるのが ^{55}Fe や ^3H である。特に ^{55}Fe （EC壊変、半減期2.7年）は、マグネットや加速管がFeやSUSで作られているために、 $^{56}\text{Fe}(n, 2n)^{55}\text{Fe}$ 、 $^{56}\text{Fe}(p, pn)^{55}\text{Fe}$ 反応及び、 $^{54}\text{Fe}(n, \gamma)^{55}\text{Fe}$ 反応などによって、これらの中に多く生成していると考えられる。このため、 ^{55}Fe の生成量を簡便に評価できる方法が必要となっている。

本研究では以上の観点から、高エネルギー陽子加速器トンネル内に典型的な地点をいくつか設定し、Cuをthreshold detectorとして、ハドロンのフラックスを測定し、計算によって ^{55}Fe の生成量を評価するとともに、Fe中に実際に生成した ^{55}Fe をLEPSを用いて測定し、比較を行った。

【実験】 高エネルギー物理学研究所、12GeV陽子加速器施設の遅いビーム取り出し施設(EP2)内の6カ所にCuのディスクとFe箔を置き、180時間照射した。この際の入射陽子の平均強度は、 5.0×10^{11} protons/sであった。また同様の条件でAu箔をCd箔と組み合わせて照射し、熱中性子束を測定した。Cuディスクの放射能測定にはGe半導体検出器を用い、測定は短半減期核種の妨害を防ぐため、照射終了の約2週間後から行った。

一方、照射したFe箔はLEPSで測定したが、同時に多種類生成している他の核種による妨害を防ぐために、イオン交換分離を行い、以下に示すように測定試料を調製した。Fe箔を6N HClに溶解した後、Feを200mg含む溶液を陰イオン交換樹脂にチャージし、6N HClで溶離して、Fe以外の核種を除去した。次に0.05N HClでFeを溶離した。このFe溶液に10N NH_4OH を加え、Feを水酸化鉄として沈澱させた後、沈澱を水で2回、エタノールで1回洗浄した。沈澱の分離には遠心分離を用いた。沈澱を赤外ランプで黒褐色となるまで完全に乾燥した後、粉碎し、ベンゼンに懸濁させて減圧濾過し、ガラス繊維濾紙上に捕集した(3.5cm ϕ)。この濾紙をプラスチック板の上に移し、ポリスチレンのベンゼン希薄溶液を滴下して沈澱を固定した後、マイ

おき ゆういち、ぬまじり まさはる、みうら たいち、すずき たけのり、こんどう けんじろう

ラフィルム（厚さ3 μm）で覆って測定試料とした。

【結果】 $^{56}\text{Fe}(n, 2n)^{55}\text{Fe}$ 反応の断面積は、中性子のエネルギーが20MeV以下の場合に最大600mb (at ~18MeV) であるが、20MeVを超える場合については、24GeVのデータ(36mb)しか知られていないため、ENDF/HE-VI High Energy Libraryのデータを用いた。また、 $^{54}\text{Fe}(n, \gamma)^{55}\text{Fe}$ 反応の断面積としては、2.25bを用いた。6カ所の地点で測定された熱中性子束は、 $0.8 \sim 2 \times 10^5 \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ であり、ほぼ等しい値であった。

以下の図は計算で求められた ^{55}Fe の生成量と実際に定量した生成量を、測定された中性子束に対してプロットしたものである。 ^{54}Fe の存在比は5.8%、 ^{56}Fe は91.8%であり、計算で求めた生成量は、主に(n, 2n)反応によるものであるといえる。図に示したように計算値と実験値は、地点2と3を除けばかなり良い一致を示している。地点2、3の不一致は、これらの地点がビームスプリッターからの直下流に近く、測定されたハドロンのフラックスの中には高エネルギー陽子の寄与が含まれていると考えられることと、 ^{55}Fe は、同様に $^{56}\text{Fe}(p, pn)^{55}\text{Fe}$ 反応によっても生成するが、その断面積は挿入図に示したように(n, 2n)反応よりも、そのピーク位置が高エネルギー側にシフトしていることから説明できる。

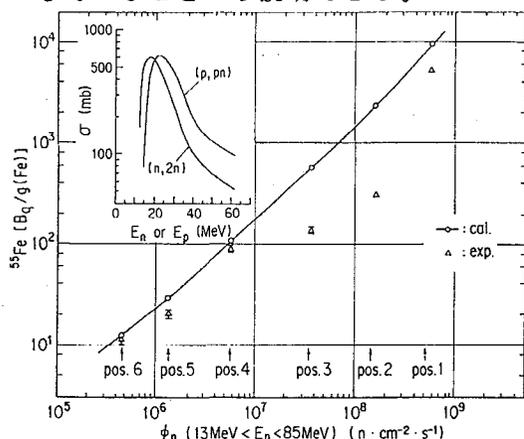


Fig. Relation between ^{55}Fe activity and neutron flux

また、得られた生成量のデータからFe中の主要核種の飽和放射能を計算すると、冷却時間に関わらず、常に ^{55}Fe が最も生成量の多い放射性核種であることがわかる。

以上に示したように、 ^{55}Fe の生成量の把握は、放射線管理の観点から非常に重要であるが、Cuの放射化を利用すれば、 ^{55}Fe の生成量を過小評価することはなく、簡便に推定することができる。

EVALUATION OF ^{55}Fe RADIOACTIVITY IN ACCELERATOR HARDWARE ACTIVATED AT HIGH ENERGY ACCELERATOR FACILITIES

Yuichi OKI, Masaharu NUMAJIRI, Taichi MIURA, Takenori SUZUKI, Kenjiro KONDO
National Laboratory for High Energy Physics (KEK)

It was indicated that ^{55}Fe is the most abundant radioisotope in the residual activities formed in hardware composed of iron and steel at high energy accelerator facilities. Its approximate activity could be evaluated on the basis of an integrated neutron flux measured by an activation method using a copper threshold detector.

2A10

放射化物の加工に伴う放射性エアロゾルの挙動(Ⅲ)

(高エネ研) ○沖 雄一、沼尻正晴、鈴木健訓、三浦太一、神田征夫、
近藤健次郎

【緒言】高エネルギー陽子加速器施設においては、その運転に伴う放射化によって、ビームダクトやマグネットなどの加速器構造体に、 ^3H からターゲット核種に至る、非常に多種類の放射性核種が残留放射能として生成している。このためもし修理などの目的で、放射化された構造体の一部に溶断や切削などの加工をする際には、発生する放射性エアロゾルを作業者が吸入し、複数の核種によって内部被曝をする危険性がある。演者らは、これらの多種類の放射性核種を含むエアロゾルに関する基礎的な知見を得るために、陽子加速器施設で放射化させた金属板を試料として、溶断などの小規模の作業を実際に行い、発生した放射性エアロゾルを粒径別に分析してきた。今回も引き続き、溶断により発生するエアロゾル(ヒューム)中の放射性核種の粒径分布等について報告する。

放射線管理の観点からは、加工を行う部材に生成している放射性核種の種類と生成量などを把握しておくことが必要であるが、これらの情報はエアロゾル中の核種には直接反映されない場合が多い。特に溶断の場合には、切断される金属は、溶融、蒸発、飛散、凝結、凝集などの種々の過程を経てエアロゾルとなるのであり、それぞれの過程での元素の挙動の違いによって、エアロゾル中ともとの金属中とでは放射性核種の存在比が異なってくる場合がありうる。またこの金属試料は、多種類の放射性核種が金属中でほぼ無担体として存在しているという特異な系であり、溶断する際には高温下における何らかの無担体挙動が関与する可能性もある。

【実験】照射： 加速器ビームライン室などで通常見られる、鉄、SUS304、銅、黄銅などの金属あるいは合金を試料として選び、これらの丸棒(約100mm ϕ)を15mm厚に切断して照射試料とした。これらを高エネルギー物理学研究所にある12GeV陽子シンクロトロン(EP2)の遅いビーム取り出し施設(EP2)内でターゲットの近傍に置き、1~2サイクル(20~40日)照射した。

エアロゾルの捕集： 照射した試料の溶断は、最も一般的な方法であるArガスを用いるプラズマアーク切断等を行った。作業は専用のサンプリングチェンバー(容積約0.3m³)の中で行い、発生するエアロゾルはロープレッシャーインパクト(LP-20)を用いて、粒径別に捕集した。溶断を行った時間は試料の材質によって異なるが、5秒~2分程度であった。

分析： 粒径分画されたエアロゾルは、それぞれをGe半導体検出器によって測定し、放射性核種を同定、定量した。分析した核種は、 ^{22}Na 、 ^{46}Sc 、 ^{48}V 、 ^{51}Cr 、 ^{54}Mn 、 ^{56}Co 、

おきゆういち、ぬまじりまさはる、すずきたけのり、みうらたいち、かんだゆきお、こんどうけんじろう

^{65}Zn などである。また、安定元素を、原子吸光あるいはICP発光分析によって定量し、安定元素の粒径分布も求めた。

【結果】 一般的傾向として、放射性核種の放射能に基づく粒径分布は、対数正規型の $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$ にピークを持つ分布を示し、 $4\sim 6\ \mu\text{m}$ にもピークを持つ2山分布を示す核種も認められた。同じ核種であっても溶断する母材が異なれば、一般に異なった粒径分布が得られる。例えば、 ^{54}Mn や ^{58}Co などの分布は2山分布となる傾向があるが、SUSを溶断した際には $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$ にピークを持つ分布が優位となるのに対して、黄銅を溶断した場合には $4\sim 6\ \mu\text{m}$ にピークを持つ分布の方が大きくなった。また ^{46}Sc の分布も特徴があり、鉄あるいはSUSを溶断した場合と、銅などを溶断した場合とでは傾向が大きく異なっている。これらの相違の原因については、まだ推定の域を出ないが、放射性核種と母材の元素との、溶融時の化学的性質や飛散時の熱的性質の違いが影響していると考えられる。以下の図に得られた結果の一部を示す。

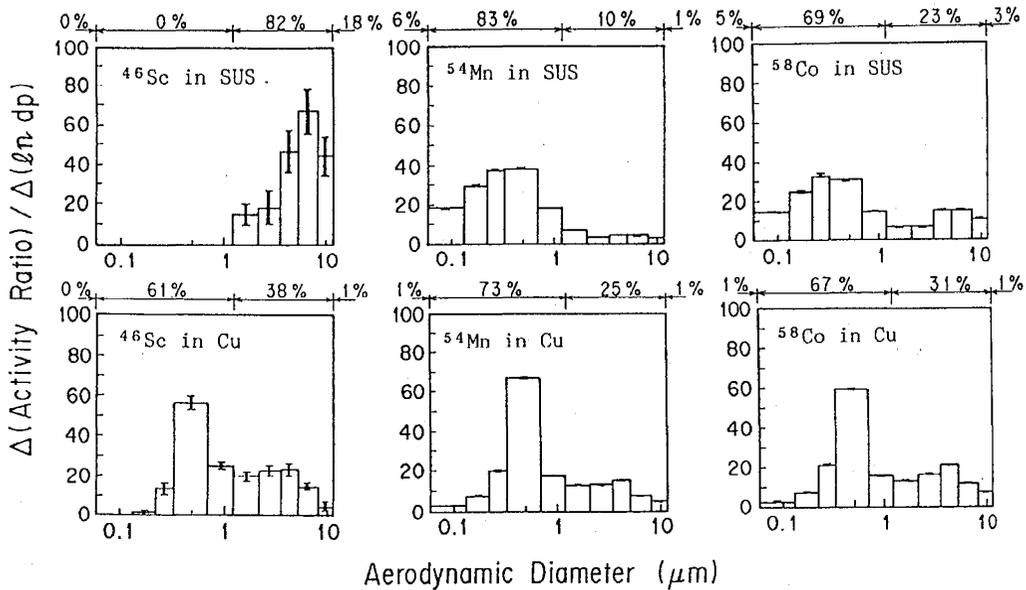


Fig. Particle size distribution of radionuclides

BEHAVIOR OF RADIOACTIVE AEROSOLS FORMED IN WELDING AND MACHINING OF ACTIVATED MATERIALS (III)

Yuichi OKI, Masaharu NUMAJIRI, Takenori SUZUKI, Taichi MIURA, Yukio KANDA, Kenjiro KONDO

National Laboratory for High Energy Physics

Particle size distributions of radioactive and stable nuclides in aerosols generated by heat cutting of activated metals were investigated using a low pressure impactor. The activation was performed in a 12-GeV proton synchrotron. Some carrier-free radionuclides showed different distribution patterns from those for matrix metal elements.

2A11

粘土鉱物中の重元素の深度分布

(理研・島根大理・東北大理) ○荒谷美智, 矢野倉実,
田崎和江, 海保邦夫

【はじめに】重イオンプローブラザフォード散乱 (HIRS) では核種の深度分布情報が非破壊で複数個について同時に得られるという特徴がある。いま、質量 M_1 の重イオンがエネルギー E_0 で斜めに(ターゲット角: θ_1) 試料に入射し、深さ x にあった質量 M_2 の核種に θ_2 (検出角) の方向に散乱されたとすると、深さ x は次のように表される。

$$x = \frac{K(\theta_2, M_2) E_0 - E_{\text{obs}}}{\frac{K(\theta_2, M_2) (dE/dx)_{\text{in}}}{\sin \theta_1} + \frac{(dE/dx)_{\text{out}}}{\sin (\theta_2 - \theta_1)}} \quad \text{式1}$$

ここで $K(\theta_2, M_2)$ は E_0 で入射する M_1 の衝突による M_2 の θ_2 方向での運動力学因子である。ここで E_{obs} は深さ x から散乱されたイオンのチャンネル数から得られたエネルギーの観測値である。 E_{obs} に対して

$K(\theta_2, M_2) E_0 - E_{\text{obs}} \ll K(\theta_2, M_2) E_0 - K(\theta_2, M_2 - 1) E_0$ のような条件、即ち
 $E_{\text{obs}} \gg K(\theta_2, M_2 - 1) E_0$ のような条件をつけるとこれに対応する深さ

$$x \ll \frac{K(\theta_2, M_2) E_0 - K(\theta_2, M_2 - 1) E_0}{\frac{K(\theta_2, M_2) (dE/dx)_{\text{in}}}{\sin \theta_1} + \frac{(dE/dx)_{\text{out}}}{\sin (\theta_2 - \theta_1)}} \quad \text{式2}$$

があり、これを実現すれば得られたスペクトルは表面の質量スペクトルとみなされるということである。これを実現するには、質量分解能(式2の分子)を大きくすること、即ち, in, outのいずれについても阻止能を大きくすること、いいかえれば大きい質量の入射イオンを選ぶこと、 θ_1 を小さくし θ_2 も小さくするなどの方策が考えられる。即ち十分重いイオンを十分斜めに入射し、十分斜めから観測すれば良いということである。

重イオン線型加速器では ^{40}Ar , ^{84}Kr , ^{129}Xe などのイオンが用いられてきたが ^{84}Kr あたりからこの目的のために使える領域に入って来る。角度については、検出器の大きさなど実際上の制約から $\theta_1 \leq 30^\circ$, $\theta_2 \geq 3^\circ$ の範囲の組み合わせとなる。 $(dE/dx)_{\text{in}}$ は試料の厚みはほとんど0と考えて良いから、 $E_0/M_1 \approx 1\text{MeV}$ に対応する値を採用すれば良い。粘土鉱物に於ては SiO_2 をマトリックスと考えて差し支えない。 ^{40}Ar で $20\text{MeV}/(\text{mg}/\text{cm}^2)$ 、現在使える最も重いイオン ^{209}Bi で $75\text{MeV}/(\text{mg}/\text{cm}^2)$ 程度である。 θ_2 については、測定の情報

あらたに みち, やのくら みのる, たざき かずえ, かいほ くにお

性を増す上で複数の検出器を 10° ずつの間を置いて配置しているので通常 30° , 40° , 50° のように3個の値を持つ。 10° というのは検出器の大きさと測定のジオメトリーによる。以上のような方法上の特徴を考慮して数種の粘土鉱物中の重元素の検出を行った。

【試料及び方法】 北海道東北部十勝地方川流布の木炭片を含む暗灰色泥岩層中に、6~10cmの灰黒色の粘板岩よりなる白亜紀層-第3紀(K-T)境界層が認められる。この境界では化学的には総イオウ量が減少し、また ^{34}S の同位体比の急激な減少が見られる。露頭に於ける各地層を数cmオーダーで採取した試料について、全岩試料を平滑に仕上げたもの、及び $2\mu\text{m}$ 以下の微粉末を高純度粘着テープにまぶしたものについてHIRSを適用した。重イオンビームとしては $^{40}\text{Ar}^{4+}$, $^{40}\text{Ar}^{6+}$, $^{40}\text{Ar}^{8+}$, $^{84}\text{Kr}^{9+}$, $^{129}\text{Xe}^{13+}$ を用いた。イオンのエネルギーはいずれも核子当たり1.25MeV以下でラザフォード散乱の最適範囲に入っている。検出角度 $15^\circ \sim 60^\circ$, ビーム電流 $\sim 10\text{nA}$, ビームの大きさ 1.5mm (幅) $\times 2\text{mm}$ (高さ) で照射を行った。

【結果】 Ga, Zr, Mo, Inがどの試料からも見いだされた。これらはいずれの入射イオンでも検出されている。 $^{84}\text{Kr}^{9+}$ 131.6MeV, 40° , 50° , 60° で、K-T層の微粉末でIrと考えられるピークが検出された。

PROFILING OF HEAVY ELEMENTS IN CLAY MINERAL SAMPLES

Michi ARATANI, Minoru YANOKURA, The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

Kazue TAZAKI, Faculty of Science, Shimane University

Kunio KAIHO, Faculty of Science, Tohoku University

Heavy ion Rutherford scattering (HIRS) is characterized by nondestructive simultaneous depth profiling of several nuclides. This feature of the method, however, enables us to observe a mass spectrum for the surface arbitrarily defined as an infinitely thin layer. The spectrum may be obtained under an extreme condition, that is, an incident ion with mass number as large as possible, a glancing target angle, and a glancing detector angle. Flat surfaces of clay mineral samples and clay samples of fine powder below $2\mu\text{m}$ in diameter have been examined using ^{40}Ar , ^{84}Kr , and ^{129}Xe incident ions at glancing angles of both target and detector. Several discrete peaks were observed with every kind of incident ion, and were attributed to Ga, Zr, Mo, and In. The K-T boundary samples have suggested the presence of Rh, Ba, and Ir in the measurement using ^{84}Kr incident ion.

(東大核研・理研) ○菅井 勳・小柳津 充広・荒谷 美智・矢野倉 実

(はじめに) 自己支持型薄膜 (self-supporting foil) は、加速粒子において荷電粒子の電子をはぎ取り電荷数を上げ、加速器のエネルギーを増加させるために使われる荷電変換膜をはじめ、イオンビームの電流ではなく個数による計測用散乱膜、原子核反応ターゲット膜、 β および二重 β 壊変核種用線源などの基礎的、応用的な種々の用途がある。これらの用途に応じて、望ましくない不純物、あつては困る、除去すべき不純物、あつたほうがよい不純物などが、おのずから決ってくる。ここでは、これらのつさまざまな自己支持型薄膜中不純物の検出・同定・定量に重イオンプローブラザフォード散乱が極めて有効に役立ったので報告する。

(装置と方法) 理研重イオン線型加速器 (RILAC) からの重イオンビーム照射による弾性反跳分析 (ERDA) または前方反跳分析と前方および後方散乱分析の同時併用で水素から、ウラン、トリウムまでの全元素キャラクタリゼーションをおこなった。試料が自己支持型で、たとえばキセノンのような重イオンに対しても充分通過可能なので、反跳粒子、散乱粒子ともに表面からくる粒子および裏面からくる粒子の双方が検出でき、全元素キャラクタリゼーションと同時に膜厚の定量も可能である。測定系は図1に示すように自己支持薄膜を固定した金属わくを、入射ビームに対して $+30^\circ$ 傾け、SSD-1~3をビームに対してそれぞれ -60° 、 -50° または -45° 、 $+60^\circ$ の位置に置いた。これらは大型散乱槽内の円板上に配置され、1核子あたり1.25MeVのアルゴン、クリプトン、キセノンなどの重イオンビームの照射をおこなった。 $+60^\circ$ のSSDは前方散乱粒子の検出に適しており、通常問題になる中重元素にも充分対応できるが、後方散乱粒子を観測する必要がある場合はSSD-4をたとえば 155° に配置すること、または測定系が乗っている円板を後方に回転しSSD-1をたとえば $+35^\circ$ に移動することなどで対応できる。

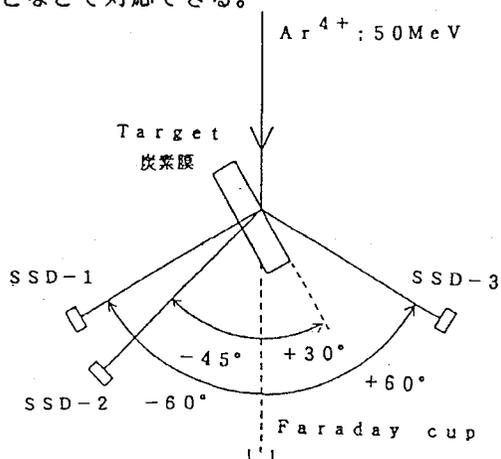


図1 測定系の配置図

すがい いさお、おやいづ みちひろ、あらたに みち、やのくら みのる

(結果と考察) 我々の測定計系ではSSD-1~3ないし4の複数個の検出器を使用して、質量数1~238の範囲を同時に測定できるが、実際問題として、ある一つの試料で水素からウラン、トリウムまでの同時に問題となることはまれである。我々の測定系では試料を試料ホルダーに一回の測定で9個まで取り付け可能であり、全く異なった種類の試料を同時に取り付けても、したがって、どんな不純物ピークが予想されても同一条件で測定が進行するという形で、実際上の利点となっている。

水素 荷電変換用炭素膜で、膜の製法の如何によらず出現する。一般に、この用途の膜のためには、炭化水素のような気体を原料とする製法はさけられ、高純度炭素材料のような固体を原料とすることが多い。製法の違いは、この固体炭素の原子化方法にあるが、電子ビーム法が最も不純物混入が少ないことがわかったが、この方法でも水素は混入することが示された。

窒素 荷電変換用炭素膜で、高純度炭素材料を原子化する方法として Kr^+ によるスパッタリングを行うと、膜の寿命が長くなり、窒素、酸素の含量が多いことがわかった。膜の長寿命化には Xe^+ スパッタリングも有効であり、窒素の存在が膜の長寿命化に関与していることが明らかになった。

酸素 荷電変換用炭素膜、原子核ターゲット、線源などの薄膜で製法により混入する場合がある。重い希ガスイオンで材料を原子化すると炭素膜では膜が短寿命となる。金属膜(Mo)では超微粉末の真空プレス後加熱する方法が良好であり、酸素含量は3%であった。

タングステン 製法によっては電極材料として用いているタングステンが混入する。

ウラン、トリウム 天然の α 放射体が混入する。U: <1.3PPB以下、Th: <0.5PPB以下。

TOTAL CHARACTERIZATION OF SELF-SUPPORTING FOILS

Isao SUGAI, Mitsuhiro OYAIZU, Institute for Nuclear Study, The University of Tokyo

Michi ARATANI, Minoru YANOKURA, The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

Self-supporting foils are utilized for various purposes in both practical and fundamental aspects, for example, stripper foils in accelerators for obtaining high-energy ion beams, scattering foils for measurement of ion beam intensity not by current but by counting particles, target foils for nuclear reaction experiments, and beta-ray or double beta-decay sources. Impurities in these self-supporting foils are detected, identified, and determined by means of heavy ion Rutherford scattering (HIRS). Nondestructive simultaneous profiling of nuclides from hydrogen to uranium has been performed with ease at the level of ppb.

2A13

散乱および核反応併用による非破壊水素同位体測定法

(理研) ○矢野倉 実, 荒谷 美智, 岡田 昭彦

【はじめに】 水素の同位体比を測定することは地球科学の分野においても鉱物の生成環境に関する知見を得る大変興味深い方法である。これまで、この種の同位体比測定は加速器質量分析を始めとする試料を粉砕し分解して得られる水素、重水素の濃度比を測定することで行なわれてきた。また、一般に質量分析においては重水素と水素の測定感度に大きな差はないから、平均存在比0.014%程度の重水素を測定することはそれだけで困難であった。

今回我々は、水素と重水素を全く別の原理に基づいてなおかつ同時にしかも見かけ上非破壊でこの水素の同位体比を測定することを試みたので報告する。

従前より我々は ^{15}N イオンを用いた超高感度重水素定量を実施してきた。方法は14MeV以下に加速した ^{15}N イオンを重水素に衝突させ $^{15}\text{N,p}$ もしくは $^{15}\text{N,n}$ 反応によって ^{16}N および高励起状態の ^{16}O を生成させる。 ^{16}N は7.13秒の半減期で崩壊し、68%が ^{16}O の6.13MeV励起状態に至る。直接ならびに ^{16}N を通して生成した ^{16}O の6.13MeV励起状態は γ 線を放出して基底状態となる。この6.13MeV γ 線を測定することによって重水素の存在量を知る。この方法では、 γ 線の検出効率、反応断面積のエネルギー依存性をあらかじめ知ることが出来ないで、既知量の重水素のを含んだ試料を測定し比較する。我々は、以前に使用した水素化アモルファスSi (H-a Si) の生長機構解明のための試料として多種類の水素/重水素比を持ったH-a Siを所持していたので、これを標準試料として利用した。また、このH-a Siに含まれる重水素は同じく含まれる軽水素とともに弾性反跳分析 (ERD) によって定量した。

【実験】 15MeV程度に加速された ^{15}N で試料を照射する。 γ 線だけを利用して存在比を決定するには最高エネルギーを14.45MeVに限定しなければならないが水素の定量をERDで行なうときはかならずしもこの上限にこだわる必要はない。入射粒子の一部は試料中の重水素と反応し前記の γ 線を放出する。また、比較的多量に含まれる軽水素は入射イオンによって反跳され傾けられた試料表面から放出され、測定角度30度に設置されたSSB検出器に到達する。前方での測定では目的とする反跳原子だけでなく、他の反跳原子や散乱粒子が多く含まれる。そこで、試料と検出器の間に10 μm 程度のアルミ箔を挿入した。阻止物質との相互作用は阻止物質の原子番号と透過粒子の原子番号の積に依存し、原子番号の小さな水素同位体は、エネルギー損失が少なく透過して検出されるが重イオンは阻止されて検出器に到達せず、分離定量が出来る。得られた水素と重水素のピーク強度とラザフォード散乱断面積から水素/重水素比が測定される。同時に、6.13MeV γ 線の収率を測定しERDによる測

やのくら みのる, あらたに みち, おかだ あきひこ

定値との比を決定する。次に未知の同位体比をもつ地球科学的試料として火山ガラスを同様に照射し、得られた水素の弾性反跳強度と重水素に起因する γ 線強度から水素/重水素比を決定する。

【結果】 水素/重水素比の分かったH-a Siについての結果と火山ガラス試料についての結果を図1に示す。一般に火山ガラス中の全水素含有量は少ないようである。従って、測定の限界に挑んだような結果になったが、今後これまでの結果を参考にして再度の測定を試みる予定である。

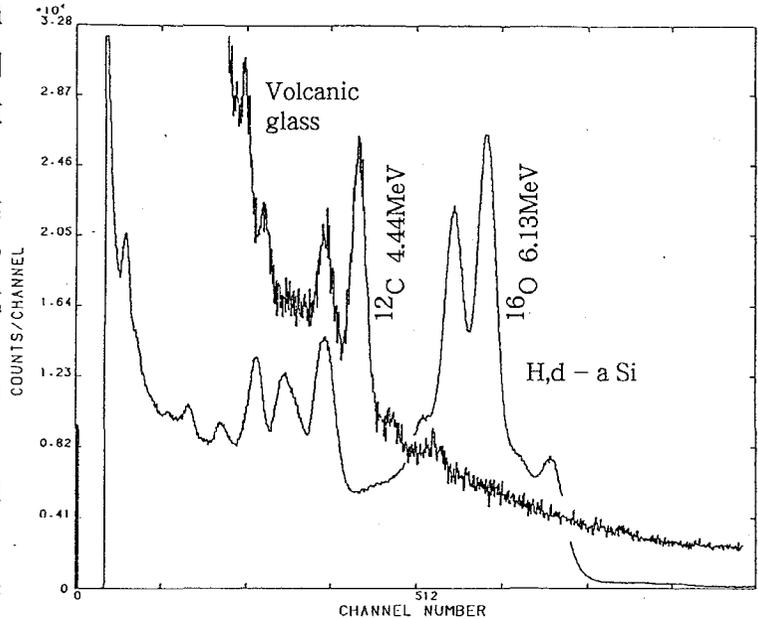
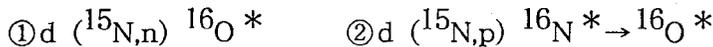


Fig 1. γ ray Spectra of H,d - a Si and volcanic glass

NONDESTRUCTIVE ANALYSIS FOR HYDROGEN/DEUTERIUM RATIO USING ERD AND NR METHODS

Minoru YANOKURA, Michi ARATANI, and Akihiko OKADA

It is very important to measure hydrogen/deuterium ratios in various fields. We try to establish a new method. Hydrogen content is larger than that of deuterium, then it is easy to measure hydrogen content using elastic recoil detection method (ERD). But, it is difficult to measure deuterium content, because its content is usually very low. If we use ^{15}N beam, highly excited level of ^{16}O is formed, by following two reactions.



If we measure intensity of high energy γ ray from the excited level of ^{16}O , we can obtain deuterium content compared with that of a standard sample.

At first we explain to measure the standard sample of deuterized amorphous silicon with known content of deuterium. Some geochemical samples have been measured. Almost of them were volcanic glass samples and hydrogen, consequently, deuterium contents were found to be extremely small.

(理研・高工研*) ○金澤健一*、矢野倉実、荒谷美智

電子リングでは、シンクロトロン放射(放射光)が真空容器を照射することによって、 H_2 、 CO 、 CO_2 などのガス放出を引き起こす。放射光によるガス放出は次第に減少するが、電子リングの真空システム的设计基準として通常採用される1光子当たり 10^5 個の分子のガス放出になるまでに、これら分子をすべて合わせて約 10^{17} molecule/cm²が放出される。この放射光によるガス放出をいかに事前の表面処理によって低い値からスタートさせるかが、電子リングの真空に関する一つの大きな問題であり、ここで報告する測定の最終目標はこの点にある。

ベーキングや放射光によるガス放出は、材料や表面処理によって変化する。このようなガス放出にかかわる真空特性は、ほとんどその表面によって特徴づけられると考えられる。放出されるガスの種類から分かるようにH、C、Oの各元素が表面付近にどのように分布し、種々の条件でどのように数が変化するかを押さえることが重要である。ポピュラーな表面分析法としては、AES、SIMS、XPSなどがあるが、我々は、「水素を含む軽元素を測定できる。」「定量性に優れている。」「非破壊測定である。」という特長に注目して、弾性反跳分析(ERDA¹)による表面付近の軽元素の定量を理研の重イオンライナック(RILAC²)で行ない、いくつかの重要な知見を得つつある。ERDAの特長である定量性は、従来の定性的な議論から一歩進んで、放出されるガスの量と表面に存在する元素の量を比較することを可能にし、ガス放出の現象を理解するうえで不可欠のデータを提供する。

加速器のチェンバー材料として標準的なのは、アルミ合金、ステンレス鋼、および銅である。それらの材料について現在まで、放射光照射や表面処理による表面のH、C、Oの各元素数の変化について調べている。材料表面には、処理、未処理にかかわらず、H、C、Oの各元素が存在し、放射光の照射、表面処理などによって変化することが定量的に再現性良く得られている。特にトリスタン入射リングのアルミ合金チェンバーで測定された水素のプロファイルを図1に示す³。従来放射光の照射によって放出される水素は固体内部から拡散してくるものと思われていたが、このデータから、表面(酸化層)に水素が局在し、それが放射光の照射によって減少していることがはっきり示された。

今後、ステンレス鋼、銅に放射光を照射した場合の測定も含め、これらの工業材料の表面におけるH、C、Oの各元素の量の表面処理や放射光照射による変化についてデータを集めていく予定である。注意点は、定量された各元素の数値がベーキングで簡単に取り除かれる部分を含んでいるものと思われるので、これをどう評価するかが一つの問題である。

かなざわけんいち、やのくらのみ、あらたにみち。

参考文献

1. H. Nagai, *et al*, *Nucl. Instrum. Meth.*, B 28, 59(1987)
2. E. Ikezawa, *et al*, *Proceedings of the 14th Symposium on ISAT'91*, Tokyo, p 151(1991)
3. K. Kanazawa, *et al*, to be published in *Vacuum*.

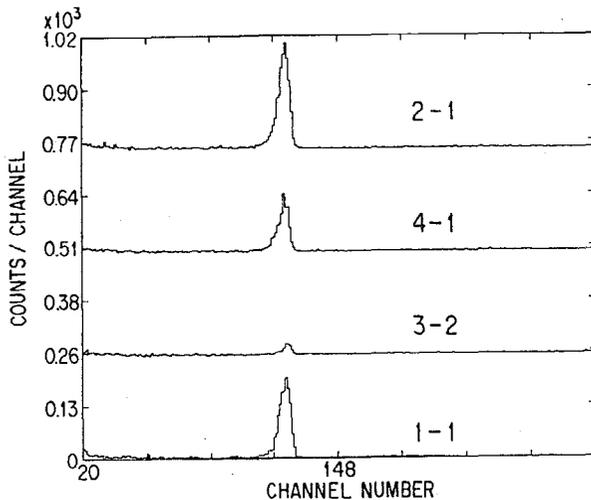


Fig.1 Hydrogen depth profile of Aluminum samples. Samples are cut from the TRISTAN accumulation ring vacuum chamber. Sample 3-2 was exposed to direct synchrotron radiation. Sample 4-1 locates opposite to sample 3-2 and was exposed to scattered synchrotron radiation. Samples 2-1 and 1-1 locate at the top and the bottom of the vacuum chamber where the effect of synchrotron radiation is small.

QUANTITATIVE MEASUREMENT OF LIGHT ELEMENTS ON THE SURFACE OF VACUUM CHAMBER MATERIALS FOR ELECTRON STORAGE RINGS

Ken-ichi KANAZAWA, KEK, National laboratory for High Energy Physics

Minoru YANOKURA and Michi ARATANI, RIKEN, The Institute of Physical and Chemical Research

To understand the basic behaviour of the desorption due to synchrotron radiation seen in electron storage rings and to know the factors influencing it, we started quantitative measurement of light elements on the surface of vacuum chamber materials using ERDA. The first result is the measurement of the hydrogen depth profile for an Al-alloy vacuum chamber of the TRISTAN accumulation ring. A dense hydrogen concentration near the surface is observed (Fig.1). The surface irradiated directly with synchrotron radiation shows the least hydrogen content which is about 1/10 that of an unirradiated surface. The observed hydrogen concentration is the source of H_2 desorption during exposure to synchrotron radiation and probably corresponds to a surface oxide layer of aluminum. Measurements for other technological materials such as stainless steel and copper under various surface treatments have been also done.

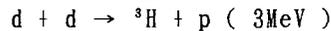
2A15

0.1M-LiOD溶液の定電流電気分解における陽子測定及び熱測定

(都立大理) ○宮本真哉、末木啓介、藤井政俊、白川利昭
中原弘道

はじめに

電解液に約0.1M-LiOD溶液、陰極に厚さ25 μ mのPd箔を用いて約200mA (約100mA/cm²)の定電流で電気分解を行った。この電気分解において



の反応から生じると考えられる陽子の測定をし、常温核融合の検証を行った。

実験

この陽子の測定に用いたセルの概略図を< Fig. >に示す。陽子の検出には、4.5cm²表面障壁型 Si 検出器 (SSD) を用いた。空気中のRnの影響を少なくし、生じた陽子のエネルギー減衰を少なくするため、Pd箔とSSDの間をポンプで真空にした。電気分解をすることにより電解液が減少することを防ぐため、電解中に電極から発生するD₂とO₂とから再びD₂Oを作る触媒 (0.5%-Pdアルミナペレット) をセル上部に吊るした。また、上記の様な反応をしないと考えられる軽水系の実験も同じセルを用いて行った。電解中は電流値、参照電圧値、電解液温度についても測定している。RUN004以降の実験においては印加電圧値、室内温度も測定した。また、RUN006以降の実験は、全体を発泡スチロールで覆って断熱系としてセルのまわりにステンレス製のチューブを巻き、それに水を流してその温度差を計る熱測定を陽子測定と共に行うことにした。電解終了後ICP-発光分析を用いて、電解液、触媒、Pd箔などについて、Li量を測定した。

結果

Table. : Results of RUN001-RUN005.

RUN	Electrolytic time	Measurement of protons (cph)			Fusion rate※ (fusion/d-d/s)
		1501-2400ch	701-1000ch	301-4096ch	
RUN001	165.5h	0.103±0.025	1.01±0.082	31.6±0.437	1.29x10 ⁻²⁴
RUN002	120h	0.125±0.032	1.29±0.104	36.1±0.548	1.52x10 ⁻²⁴
RUN003☆	74.39h	0.094±0.036	1.01±0.117	35.6±0.692	
RUN004★	503h				
RUN005★	956.7h				

☆ : 0.1M-LiOH/H₂O solution was used for electrolyte.

★ : Protons were not measured.

※ : For the calculation of fusion rate, d/Pd was assumed to be 1.

◎電解状態の変化について

RUN001において電解液温度が80℃以上に達した。しかし、印加電圧値、室内温度については測定をしていなかったため、それが過剰熱によるものか否かは分かっていない。そこでこれらも同時に測定して、電解中の状態の変化をRUN004、RUN005において調べた。その結果、2週間電解を続けたところからInput Powerが上昇するのに反して、電解液温度はブレながらも下降する現象が見られた。(RUN004) ポンプで真空にしないで同様の実験を行った

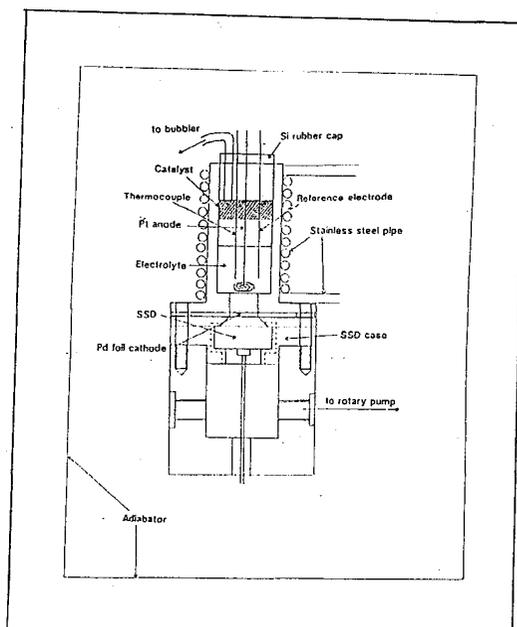
みやもと・しんや、すえき・けいすけ、ふじい・まさとし、しらかわ・としあき、なかはら・ひろみち

ところ、その様なことは起こらなかった。
(RUN005)しかし、断熱系ではないので分
からないことが多くRUN006からは全体を断
熱系にして現在実験中である。

◎電解前後のLi濃度について

全てのRUNで用いた電解液のLi濃度をICP-発
光分析を用いて測定したところ、Pd箱から
D₂が漏れ出たためか電解液が減少している
にもかかわらず、そのLi濃度も減少してい
るものがあった。

またRUN004の電解後、電解液と接してい
ないPd箱の裏側部分、SSD入れ、台座に白色の
固体が認められた。これを希硝酸で溶かし
ICP-発光分析をしたところ、これはLiを含
む物質であることが判った。これがO-リ
ングの隙間から漏れて裏に回ったのか、Pd箱
を抜けて来たのかは、現在検証中である。



< Fig. >

The cell for the electrolysis.

Measurement of protons and heat in the galvanostatic electrolysis of the 0.1M-LiOD/D₂O solution

**Shinya MIYAMOTO, Keisuke SUEKI, Masatoshi FUJII,
Toshiaki SHIRAKAWA, and Hiromichi NAKAHARA
(Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University)**

Detection of protons is generally more sensitive than that of neutrons due to its lower background. In the present work, protons were measured to confirm the cold fusion phenomena that might proceed through the reaction : $d + d \longrightarrow {}^3\text{H} + p$

Galvanostatic electrolysis of the 0.1M-LiOD/D₂O solution was carried out under a constant current of 200mA (100mA/cm²) with a 25μm thick Pd foil as a cathode. A 4.5cm² surface barrier Si detector (SSD) was used for detection of protons. The void space in between the Pd foil and the SSD was evacuated with a rotary pump for reducing the influence of Rn in the air on the detector signals and for avoiding the energy reduction of protons. The 0.5%-Pd alumina pellets were used as catalyst to recombine the D₂ and O₂ gas into D₂O in order to keep the amount of the electrolyte even after a long period of electrolysis. The current, input voltage, reference voltage, and the electrolyte and room temperature were monitored. After electrolysis, Li contents in the electrolyte, in the catalyst, and in the Pd foil were measured by ICP-AES.

We will report the results of the measurement of protons, heat, and Li contents.

(東北大理*・東北大サイクロ**・東北大核理研***)

○平賀正之*・吉原賢二*・石井慶造**・笠木治郎太***

1. 序

低温核融合に関する Fleishman と Pons および Jones らの発表は世界を驚かせたが、その後行われた種々の研究によっても現象の本質は不透明の部分が多い。

重水素の核反応が起こるときには



のような過程が起こる。(1),(2)は comparable な断面積を持っているが、(3)はほとんど無視しうるほどの断面積しか持たない。従来測定は中性子あるいはトリチウムを対象として行われていることが多かったが、本研究では(2)の反跳陽子を対象とした。陽子の測定は検出効率がよく、バックグラウンドの放射線から区別しやすい利点がある。コッククロフト・ワルトン型加速器により重水素イオンを加速し、チタンに吸蔵された重水素に打ち込んで、(2)の核反応によって生成する陽子を検出し、そのエネルギー分布を測定した。その結果種々の興味ある様相が認められたので報告する。

2. 実験

コッククロフト・ワルトン型加速器は東芝製、本来は

$d + t \rightarrow {}^4\text{He} + n$ 反応による中性子発生のために用いたが、現在は陽子、重陽子加速による X 線発生などに用いている。最高 200kV まで加速できるが、無用な反応を極力避けるために加速エネルギーは 150kV 以下とした。加熱したチタン金属に重水素ガスを吸わせ、原子数でほとんど 1:2 近くまで吸収させたものをターゲットとした。陽子の検出は surface barrier 型(厚さ 2mm)と Li-drift 型(厚さ 5mm)のシリコン検出器を使用し、そのエネルギー分布を測定した。

3. 結果・考察

エネルギースペクトルは低エネルギーの反跳陽子のほかに時として高エネルギー成分を示した。シリコン検出器の前面にアプソーパー (Al 15 μm) を装着して検出したスペクトルを fig.1 に示す。

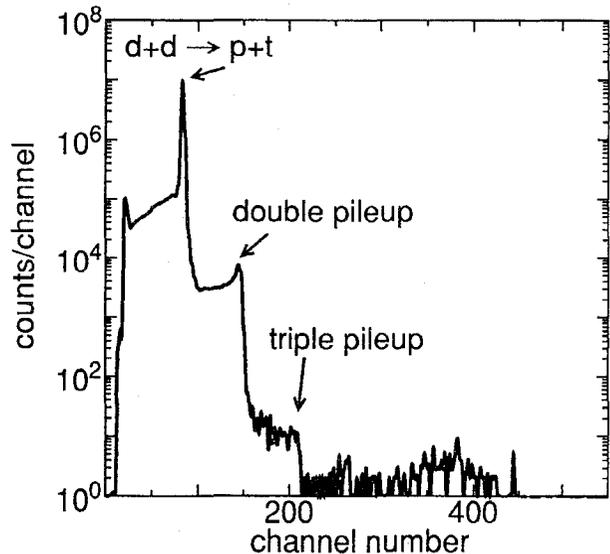


Fig.1 Energy spectrum of recoil protons accompanied with protons produced by sequence reactions.

ひらがまさゆき、よしはらけんじ、いしいけいぞう、かさぎじろうた

高エネルギー成分は $d + d \rightarrow {}^3\text{He} + n$, ${}^3\text{He} + d \rightarrow {}^4\text{He} + p$ のような連続反応生成物の反跳陽子として説明できるが、そのほかに帰属のはっきりしないピークも現れている。

Fig.2 には $200\ \mu\text{m}$ のアプソーパーを装着したスペクトルを示す。陽子のパイルアップは除去されターゲットから放出された高いエネルギー領域の陽子が検出される。より少ない頻度であるが非常にシャープな $14.1\ \text{MeV}$ のピークを検出した。これは静止した ${}^3\text{He}$ に対する核反応 ${}^3\text{He} + d \rightarrow {}^4\text{He} + p$ 以外に該当するものがない。しかも上の連続反応の確率よりも数オーダー高い確率で起こっていることが計算上判明した。

大阪大学の Nagano らは水素吸蔵合金であるランタン-ニッケル合金に重水素を吸わせた後、その中に生成した ${}^3\text{He}$ を質量分析法によって検出した。誤差の範囲を十分に越える量が存在していると報告している。Fig. 2

に示されたピークが ${}^3\text{He}$ によるものであれば、それはチタン金属に重水素を吸わせる際に生成したことが考えられ、Nagao らの結果と軌を一にするものである。現在、四重極マスフィルターによる検証を行っている。

また、Fig.1 と Fig.2 に示すスペクトルは試料の状態により変化する場合があり、これらについての考察もする。

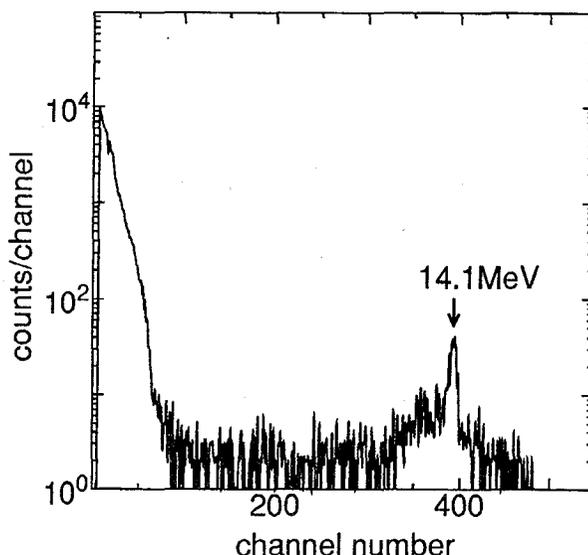


Fig.2 Energy spectrum of recoil protons at the $14.1\ \text{MeV}$ region.

RECOIL PROTON ENERGY SPECTRA AFTER d-d AND SEQUENTIAL NUCLEAR REACTIONS IN DEUTERIATED TITANIUM

Masayuki HIRAGA, Kenji YOSHIHARA, Department of Chemistry, Tohoku University
Keizou ISHII, Cyclotron and RI Center, Tohoku University
Jirouta KASAGI, Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University

Recoil protons produced on bombarding deuteriated titanium with deuterons were measured with surface barrier and Li-drifted Si detectors. The energy spectra of the protons showed sometimes high energy components in the range $12\text{--}19\ \text{MeV}$ with unidentified peaks. In less frequent cases, a sharp peak at $14.1\ \text{MeV}$ has been detected very clearly. The occurrence of ${}^3\text{He}$ is under examination.

2B01

メスバウアー分光法による鉄釉薬の研究

(昭和薬大、都立大*、原研東海**、遠藤和豊、○春田博司、
佐藤琢真*、片田元己*、中田正美**、荒殿保幸**、佐伯正克**)

<概要>一般に陶磁器の呈色は、素地や釉(うわぐすり)、釉と焼成雰囲気との相関をはじめとする様々な要因に影響されている。釉は基礎釉とよばれるアルミノケイ酸塩ガラスを基質としており、ガラス相の化学成分の相平衡により透明度が、含有される遷移金属の種類・原子価・配位数によって色が様々に変化する。中でも、鉄は必ずといっていいほど含まれており、釉の呈色に大きく関係しているため、釉中での鉄の存在状態を調べることは、釉というものを化学的に理解するうえで重要である。そこで、本研究では、焼成雰囲気に注目し、市販の釉薬用材料、および化学試薬から釉を調整し、還元炎で焼成したものを、EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)により鉄や他の元素の主に深さ方向での分布を調べ、メスバウアー分光法で鉄の状態を分析し、また補助的な方法として、結晶化の度合いや結晶の種類を知るために粉末X線回折を用いた。また、前報の酸化雰囲気での結果と比較検討を行った。

<実験>

(試験体の調整)

試験体は、釉薬用の材料と化学試薬から調整した。釉薬用の材料としては、以下のようなものを使用した。長石(基本原料)、珪石(粘度の調整)、珪酸鉄(着色剤)、白絵土(融着、泥漿の懸濁) 柞灰、炭酸バリウム(溶媒剤)、酸化錫(酸化防止剤および媒熔剤)である。

本研究では鉄の濃度を高くしたもの(NO.1)、さらに鉄の約半分量のコバルトを添加したものの(NO.2)を作った。一方、化学試薬としては SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Na_2CO_3 を用い溶媒剤として CaCO_3 を加えたもの(NO.3,4)または BaCO_3 を加えたもの(NO.5)を作った。またFe原子の半分をクロム(NO.6)、マンガン(NO.7)でそれぞれ置き換えたもの(NO.3~6)にそれぞれ SnO_2 を加えたもの(NO.8~11)も調整した。これらの粉末原料を均一になるように混合し、アルミナ製の坩堝の蓋にのせて、還元雰囲気1200℃で8時間焼成した。

(測定)

試験体をリユーターで研削してできた粉末で粉末X線回折、メスバウアー分光法を行い、また試験体を素地ごと5mm角の大きさに切ったものをEPMA用の試料とした。

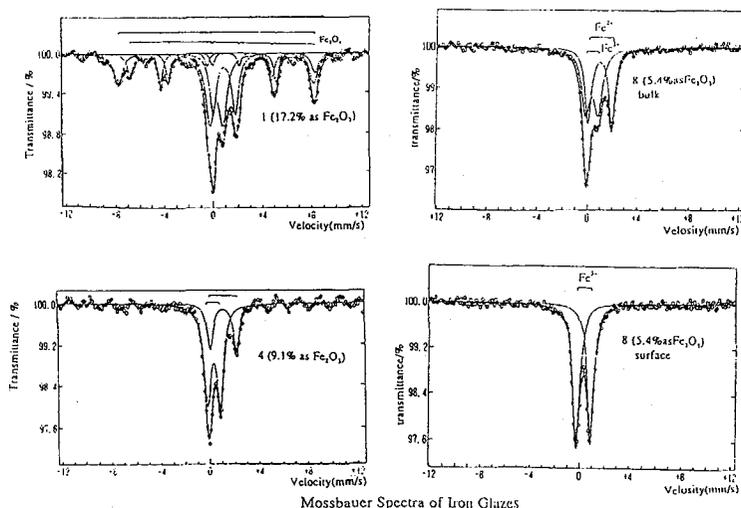
<結果と考察>

図に本研究で測定された代表的なメスバウアースペクトルを示す。陶芸用材料を用いた釉(NO.1,NO.2)では、いずれも磁気分裂が観測された。NO.1は前報の酸化焼成の場合と比較すると、酸化雰囲気ではヘマタイトであったのが還元雰囲気ではマグネタイトが観測された。NO.2は酸化雰囲気同様コバルトフェライトが観測された。

化学試薬から調整した試料(NO.3~10)は図のように常磁性3価、2価を示した。

えんどうかずとよ、はるたひろし、さとうたくま、かただもとみ、なかだまさみ、あらとのやすゆき、さえきまさかつ

溶媒剤として炭酸カルシウムを用いた試料 (NO.3,4,8,9) では2価が比較的多く観測されたが、炭酸バリウムを用いた試料 (NO.5,6,10,11) では2価は痕跡程度でほとんど3価が観測された。NO.8~11で表面とbulkを比較してみると溶媒剤としてCaCO₃を用いたもの(NO.8,9) 表面側では鉄は3価に酸化され、bulkでは2価と3価が観測され、BaCO₃を用いたもの (NO.10,11) では表面でもbulkでも3価が観測された。EPMAによる元素組成分析では表面でバリウム、鉄の分布が多く、アルミニウムは鉄とバリウムの分布しないところに見られた。



STUDIES ON GLAZE OF POTTERY BY MEANS OF MÖSSBAUER SPECTROSCOPY AND ELECTRON PROBE MICRO ANALYZER

Kazutoyo ENDO¹⁾, Hiroshi HARUTA¹⁾, 1) Showa College of Pharmaceutical Sciences, Takuma SATO²⁾, Motomi KATADA²⁾, 2) Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tokyo Metropolitan University, Masami NAKADA³⁾, Yasuyuki ARATONO³⁾, Masakatsu SAEKI³⁾, 3)Department of Chemistry, Japan Atomic Energy Research Institute

Chemical states and distribution of elements of iron-barium glaze prepared from commercially available materials as ceramic arts and from chemical reagents were investigated by means of Mössbauer spectroscopy, X-ray diffractometry, and electron probe micro analyzer(EPMA). Mössbauer spectra showed a doublet of paramagnetic high-spin Fe(III) incorporated into aluminosilicate glass, crystalline silicate, and magnetically-split hyperfine structure of hematite, depending on the iron content. The results were also supported by the X-ray diffraction patterns. The EPMA indicated striped patterns on the secondary electron images, and florescent X-ray analysis proved that the patterns are due to the heterogeneous distribution of elements in glaze.

(東大教養、東工大総合理工*) ○松尾基之、小林孝彰*、立川博一*

【はじめに】 水田土壌は、稲作期間中湛水されると大気と遮断され、土壌有機物を基質とする微生物代謝によって還元状態が発達する。上野ら¹⁾は、これに伴う水田土壌中の主要および微量元素の移動度をその垂直分布を調べることにより検討した。その結果、鉄とマンガンの含有量は深部で減少しており、還元状態で可溶化したこれらの元素が溶脱したことが示された。しかし、土壌中の鉄の起源は1種類ではなく、その存在状態により溶脱しやすさは異なると考えられる。⁵⁷Feメスbauer分光法は、鉄の状態分析が可能なため、鉄の起源の推定と化学変化の追跡に極めて有効な手段と考えられる。本研究では、このような水田土壌中の鉄の化学状態とその垂直分布について、メスbauer分光法により興味深い知見を得たので、その結果を報告する。

【実験】 a. 試料 試料の採取は横浜市緑区内の、関東ロームを母材とする2ヶ所の水田(AおよびB)で行なった。水田Aは落水後1年間放置されていたものであり、表層から深さ125cmのところまで、2.5~15 cmごとに合計18試料を採取した。試料は風乾後、メノウ乳鉢で粉碎し、約150mgを測定に用いた。水田Bは休耕田であるが、常に水が供給されている状態であり、表層から深さ40cmのところまで、4~10 cmごとに合計8試料を採取し、そのまま凍結して測定に用いた。

b. 測定 メスbauerスペクトルは、AUSTIN SCIENCE S-600型スペクトロメーターに、1.1GBqの⁵⁷Co/Rh線源を用いて、室温および液体窒素温度において測定した。元素分析は、酸による湿式分解後、原子吸光法により行なった。

【結果および考察】 図1に、水田Aから採取した18試料中6試料の、室温におけるメスbauerスペクトルを示す。最小自乗フィッティングの結果、鉄は常磁性Fe²⁺が2種類と、常磁性Fe³⁺及び磁気成分の4成分に解析できた。これらのピーク位置を図の上部に示した。各成分の相対量の垂直分布を見ると、常磁性Fe³⁺には深さ依存性が見られずほぼ一定の値を示したが、他の成分は図2に示すような特徴が見られた。即ち、磁気成分は深いほど相対量が減少した(図2 a)。この成分はメスbauerパラメーターより、鉄の水和酸化物と推定された。Fe²⁺のうち、内側のダブルレットは表層で小さく、深さ40cm以降で急激に増大し(図2 b) Ca、Na、Siの分布とよい正の相関を示した。これは未

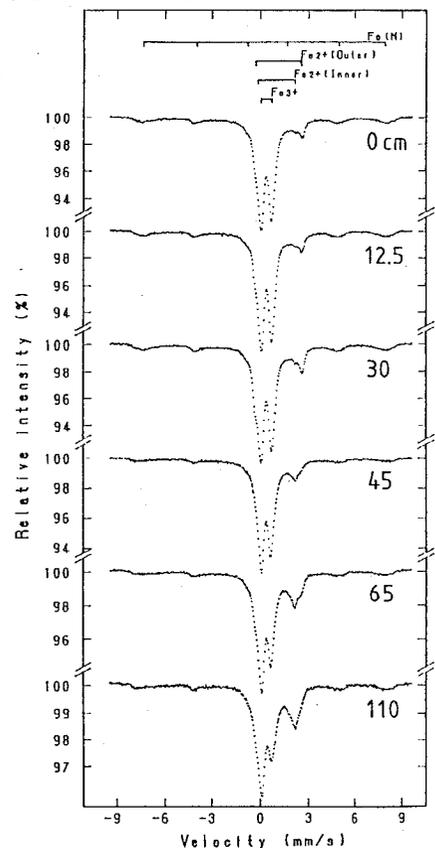


図1. 水田土壌Aのメスbauerスペクトル (RT)

まつお もとゆき、こばやし たかあき、たちかわ ひろかず

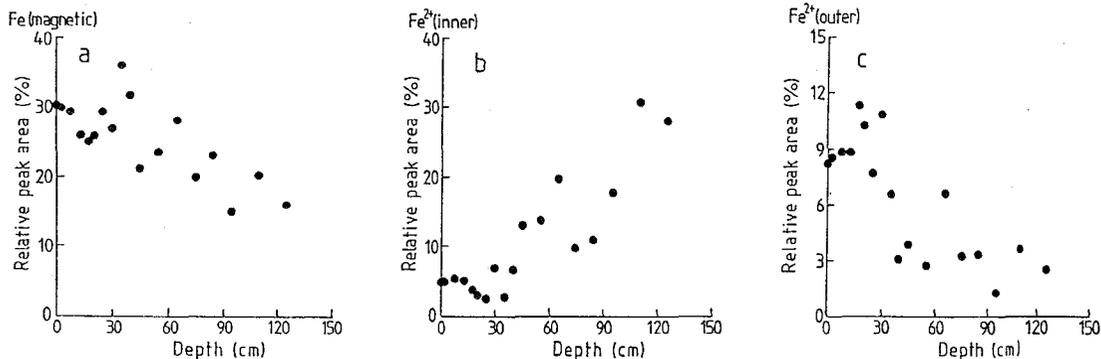


図2. 鉄の化学状態ごとの垂直分布 (水田土壌A)

風化のケイ酸塩鉱物に由来すると推定された。もう一方の Fe^{2+} は逆の深さ依存性を示したが、上記のケイ酸塩鉱物中の Fe^{2+} が、還元雰囲気下の水田土壤中中で化学変化を受けたために、 Fe^{3+} になることなく、風化されたものと推定された。

図3に、水田Bから採取し、冷凍保存した8試料中4試料の液体窒素温度におけるメスバウアースペクトルを示す。水田Aと同様の鉄の化学成分が見られたが、全鉄に占める2価鉄の割合が同じ深さでは多くなっており、湛水時の還元状態がそのまま反映されていることが示唆された。磁気分裂成分の相対量は室温測定を図1に比べてあまり顕著な増加はみられず、また磁気緩和による線幅の広がりも見られないので、超常磁性効果は現われていないものと推定された。

【文献】 1) H. Ueno, M. Tsurumi and M. Ichikuni, submitted to Chikyu Kagaku (Geochemistry).

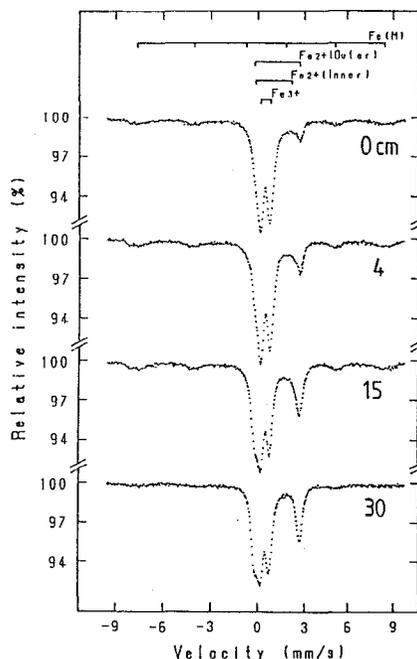


図3. 水田土壌Bのメスバウアースペクトル (80K)

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY ON THE DEPTH PROFILE OF IRON COMPOUNDS IN PADDY SOIL

Motoyuki MATSUO, College of Arts & Sciences, The University of Tokyo
Takaaki KOBAYASHI and Hirokazu TACHIKAWA, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

Chemical states of iron and their vertical distribution in the paddy soil have been investigated by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. Relative amount of paramagnetic Fe^{3+} has no dependence on depth, whereas that of magnetic Fe^{2+} decreases with depth. The paramagnetic Fe^{2+} can be divided into two fractions which show the opposite dependence on depth each other. The depth profiles of the iron components clearly reflect the chemical conditions characteristic to the paddy environments, and the origin of the iron components is also discussed.

(理研、電通大[†]) ○小林 義男、浅井 吉蔵[†]、岡田 卓也、安部 文敏

【序】 Fe-Ru-Si からなる3成分金属間化合物は、starting materialである Fe₃SiのFe位置をRuで置換したもので、新しい軟磁性材料(例、DAT用磁気ヘッド材料)として注目されている。我々は、これまでに Fe_{3-x}Ru_xSi の $x=0.5, 1.0$ について ⁹⁹Ruメスバウアー分光から、tentativeな知見を得たが^{1,2)}、今回さらにルテニウム濃度 x を細かくとり、⁵⁷Feメスバウアー分光、磁化測定、X線構造解析を行ない、より詳細な結果を得たので報告する。マトリックスの Fe₃Si は、Fig. 1 に示す f.c.c. DO₃ 型構造いわゆる Heusler 型構造をとり、その unit cell は [A] [B] [C] [D] の site をもち ([A] と [C] は磁氣的化学的に等価) [A,C] と [B] に Fe、[D] に Si が位置する。

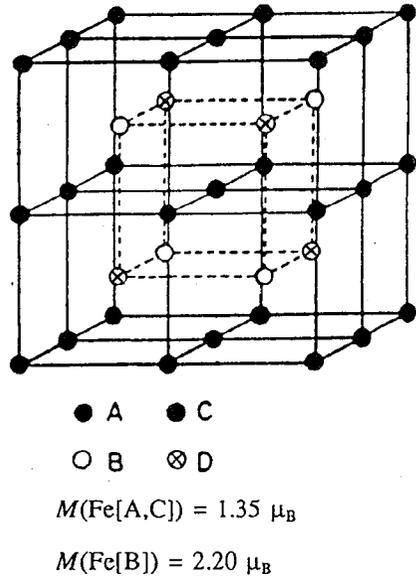


Fig. 1 Unit cell of the Heusler structure

【実験】 純度4N以上の粉末を混合したものをアルゴン雰囲気中で均一にアーク溶融し、真空中で一週間アニール後室温水でクエンチした。ボールミルとメノウ乳ばちで粉碎後、再度アニールを行ない、これを試料とした。

【結果と考察】 格子定数を精密に測定するために、内部標準として Si powder (NBS640b) を用いて X線解析を行なった。 $x \leq 0.9$ では single phase で、格子定数 a はルテニウム濃度 x に比例して大きくなったが、 $1.2 \leq x$ では不純物 (RuSi) の回折線が重なった幅広いピークが観測された。これは、 $x=1.0$ 付近で formula unit あたりの磁気モーメントが大きく減少した磁化測定の結果 (Fig. 2) と結びつく。

77K で得られた ⁵⁷Feメスバウアースペクトルを、超微細磁場のみに分布があると仮定して Hesse & Rübartsch³⁾ の手法により解析した (Fig. 3)。 $0.1 \leq x \leq 1.3$ で、 Fe[B] に相当する H_{hf} の値 ($H_{hf}(\text{Fe}[B])$) が、 x 値の増加に伴って減少するが、 $H_{hf}(\text{Fe}[A,C])$ はほぼ一定の値となった。しかし、 $H_{hf}(\text{Fe}[A,C])$ の強度は逆に減少し、 $H_{hf}(\text{Fe}[B])$ に対する強度比は、マトリックス Fe₃Si での値2より減少し続け、 $H_{hf}(\text{Fe}[B])$ が支配的となった。一方、 ⁹⁹Ruメスバウアースペクトルも同様の解析を行なったところ、 $x=0.5$ と 1.0 でそれぞれ 340kOe と 270kOe に1サイトではあるが幅の広い分布をすることが明かとなった。これは、Ru が Fe[A,C] を置換することで Fe[B] の最近接の [A,C] にある Fe の個数が減り、 Fe[B] の感じる超微細磁場の値が減少するとして説明できる。さらに、 Fe_{3-x}Ru_xSi の興味深い磁気特性について議論する。

こばやしよしお、あさいきちろう、おかだたくや、あんべふみとし

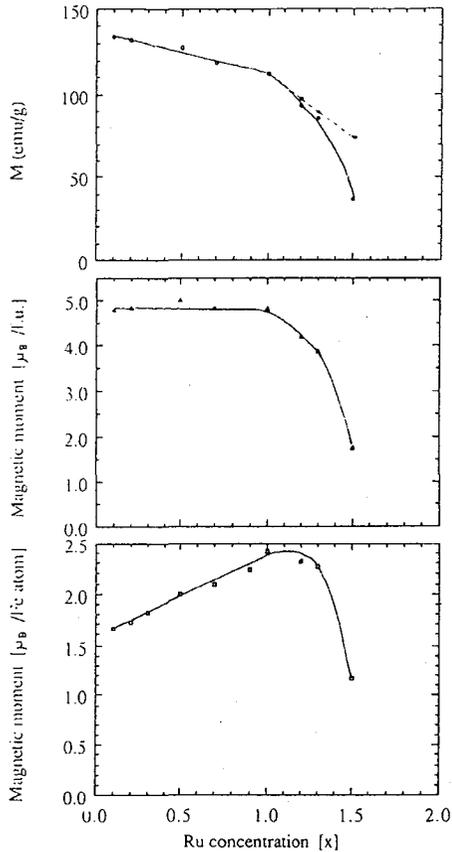


Fig. 2 Concentration dependence of magnetization (emu/g) and magnetic moments (in μ_B per formula unit and Fe atom) for $\text{Fe}_{3-x}\text{Ru}_x\text{Si}$ in the composition range $0 \leq x \leq 1.5$.

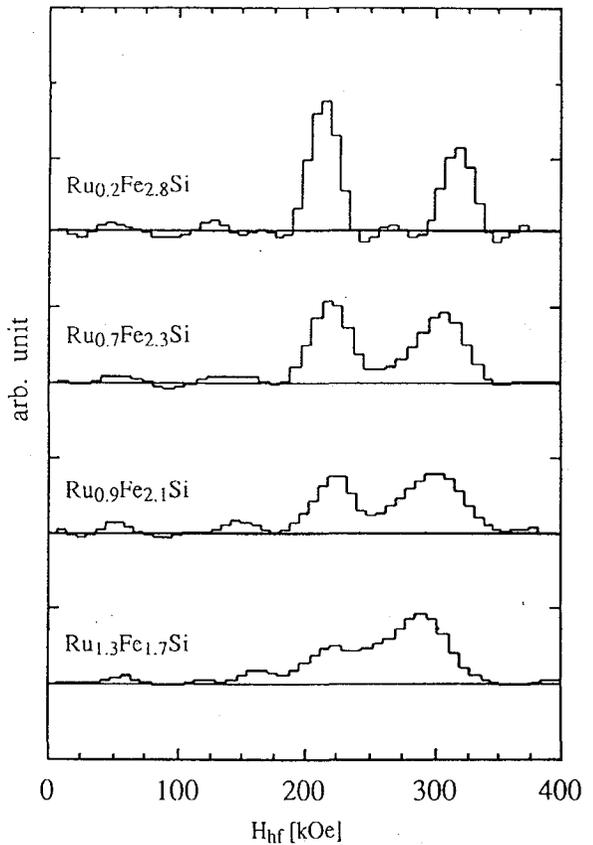


Fig. 3 Hyperfine magnetic field distribution at ^{57}Fe nuclei of $\text{Fe}_{3-x}\text{Ru}_x\text{Si}$.

- 1) Y. Kobayashi, M. Katada, H. Sano, T. Okada, K. Asai, and F. Ambe, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, 136(5), 387 (1989).
- 2) Y. Kobayashi, T. Okada, M. Iwamoto, M. Katada, H. Sano, K. Asai, and F. Ambe, *Hyp. Int.*, 54, 585 (1990).
- 3) J. Hesse and A. Rubartsch, *J. Phys.*, E7, 526 (1974).

Magnetization and Mossbauer Effect Studies of $\text{Fe}_{3-x}\text{Ru}_x\text{Si}$

Yoshio KOBAYASHI, Takuya OKADA, Fumitoshi AMBE, *The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)*. Kichizo ASAI, *Dept. of Applied Physics and Chemistry, The University of Electro-Communications*.

Ferromagnetic properties of ternary compounds with a chemical formula $\text{Fe}_{3-x}\text{Ru}_x\text{Si}$ have been attracting our attention. It was found that the values of the magnetic moment per chemical formula extrapolated to 0 K are almost unchanged in the range with $0 \leq x \leq 1.0$, and decrease drastically with an increase of x in the range of $1.0 \leq x \leq 1.5$.

^{99}Ru Mossbauer spectra at 5 K on the sample of $x=0.5$ and 1.0 show hyperfine magnetic splitting. The hyperfine magnetic field derived from the spectra is unique in the range with $x=0.5$, but widely distribute in the range with $x \approx 1.0$, suggesting that Ru atoms are distributed among the two different kind sites. The present results are discussed in conjunction with the results of ^{57}Fe Mossbauer as well as X-ray analysis.

2B04

^{99}Rh を線源核種とする $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 中 ^{99}Ru のガンマ線振動角相関と発光メスバウアー分光

(理研、東邦大^a、電通大^b、核研^c) ○ 大久保嘉高、小林義男、安部静子、岡田卓也、安部文敏、原沢薫^a、竹田満州雄^b、浅井吉蔵^b、柴田誠一^c

1. はじめに

ペロブスカイト型酸化物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ は、 x が0と0.7付近の間の値の場合、斜方晶で超伝導体であり、 x が0.7付近と1の間の値の場合、正方晶で半導体である。両相とも銅イオンには2種類の格子位置がある。Cu-1は斜方晶において酸素イオンと1次元鎖を形成し、Cu-2は両相において酸素イオンと面を形成する。酸素の含有量はCu-1と鎖を形成する酸素の増減によってのみ変化する。従って、Cu-2イオンは、 x の値に関係なく、2価であるが、Cu-1イオンの酸化数は x の値に関係する。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中のCu-1イオンは2価と3価の混合した状態にあり、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 中のCu-1イオンは1価と2価の混合した状態にある。ペロブスカイト型酸化物中の金属イオンは一般にイオン半径の近い他の金属イオンで容易に置換できるという特徴がある。我々は、 Cu^{2+} に近いイオン半径を持つ $^{99}\text{Rh}^{3+}$ (半減期15日)イオンを含んだ、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ を調製し、放射性壊変で生成する ^{99}Ru の時間微分型振動角相関(TDPAC)及び発光メスバウアー効果の測定を行った。これまで得られた結果について考察する。

2. 実験

核研SFサイクロトロンで13MeV陽子を ^{99}Ru に照射し、 ^{99}Rh を製造した。化学分離して、 $^{99}\text{Rh}^{3+}$ の塩酸溶液を得た。 $^{99}\text{Rh}^{3+}$ をCuOに吸着させ、 Y_2O_3 、 BaCO_3 と混合し、酸素雰囲気中焼成して、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) (YBC07と略称する)を調製した。一部を減圧下、760℃で焼成して、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 1$) (YBC06と略称)を調製した。TDPAC測定には353-90keVのカスケード γ 線を4台の BaF_2 検出器を用いて検出し、発光メスバウアー効果の測定には、金属ルテニウムを吸収体として用い、90keVの γ 線をNaI(Tl)検出器で検出した。

3. 結果と考察

図1(a)と(b)に、10、80、293Kで測定したTDPACスペクトルから得られたYBC07とYBC06についての振動数スペクトルを示す。図1(a)に見られる2つのピークは ^{99}Ru がCu-1とCu-2の2つの位置を占有していることに対応するように思えるが、図1(b)ではピークが1つしかない。これは減圧下760℃で焼成中に ^{99}Rh が一方の位置から他方の位置へ移動したためであるとも考えられる。この考えの正否を確かめるためにYBC06を酸素中280℃で1時間焼成し、TDPACを測定した。得られたTDPACおよび振動数スペクトルはYBC07に対するものと本質的に同じであった。280℃、1時間の焼成で移動できるのは酸素イオンのみであると考えられる。従って、図1(a)に見られる2つのピークは ^{99}Ru がCu-1とCu-2の2つの位置を占有しているのではなく、どちらか1つの位置をしめ、酸素イオンの配位に2種類あるという結論に達する。

おおくぼよしたか、こばやしよしお、あんべしずこ、おかだたくや、あんべふみとし、はらさわかおる、たけだますお、あさいきちぞう、しばたせいいち

なお、 ^{99}Ru の ^{99}Rh の壊変に伴う反跳エネルギーは高々15eVで ^{99}Ru と ^{99}Rh の位置は同じであると考えられる。

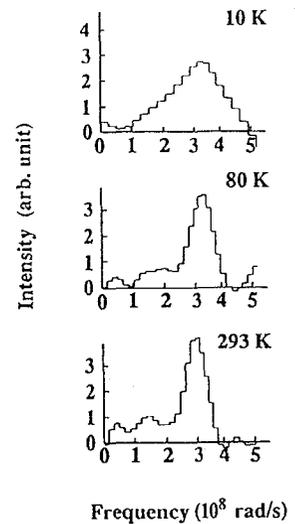
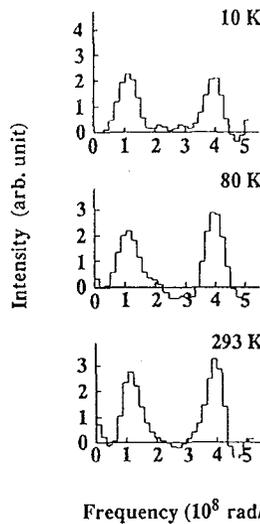
次に ^{99}Ru がCu-1とCu-2のどちらの位置を占めるかを考察する。図1(b)中10Kでの振動数スペクトルに見られるピークの半値幅は、その他の温度でのピークの半値幅と比べ、非常に大きくなっている。これは、 ^{99}Ru の超微細相互作用として電気四重極相互作用だけでなく、磁気双極相互作用が加わったためであると考えられる。5Kで測定したYBCO6に対する発光メスバウアースペクトルもこの考えを支持する。YBa₂Cu_{2.94}Fe_{0.06}O₆中Cu-1及びCu-2位置を占める ^{57}Fe での超微細磁場の温度変化¹⁾を考慮すると、 ^{99}Ru (^{99}Rh)はCu-1の位置を占めると結論できる。

^{99}Rh がCu-1位置のみを占めるのはイオン半径だけからでは理解できない。実は、焼成時におけるCu-1及びCu-2位置での銅イオンの原子価が重要な役割をはたしていると考えられる。このことについて当日議論する。

(a) YBa₂Cu₃O_{7-x} ($x \leq 0.2$)

(b) YBa₂Cu₃O_{7-x} ($x = 1$)

Fig. 1. (a) Frequency spectra of $^{99}\text{Ru}(\leftarrow^{99}\text{Rh})$ in YBa₂Cu₃O_{7-x} ($x \leq 0.2$) at 10, 80, and 293 K derived from their TDPAC spectra; (b) frequency spectra of $^{99}\text{Ru}(\leftarrow^{99}\text{Rh})$ in YBa₂Cu₃O_{7-x} ($x \approx 1$) at 10, 80, and 293 K derived from their TDPAC spectra.



- 1) T. Shinjo, S. Nasu, T. Kohara, T. Takabatake and M. Ishikawa, J. Physique **49** (1988) C8-2207.

TDPAC AND EMISSION MÖSSBAUER STUDIES ON ^{99}Ru ARISING FROM ^{99}Rh IN YBa₂Cu₃O_{7-x}
 Yoshitaka OHKUBO, Yoshio KOBAYASHI, Shizuko AMBE, Takuya OKADA, Fumitoshi AMBE,
 The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)
 Kaoru HARASAWA, Masuo TAKEDA, Faculty of Science, Toho University
 Kichizo ASAI, The University of Electro-Communications
 Seiichi SHIBATA, Institute for Nuclear Study, The University of Tokyo

Hyperfine interactions of ^{99}Ru arising from ^{99}Rh nuclei in YBa₂Cu₃O_{7-x} with $x \leq 0.2$ and $x \approx 1$ were studied with TDPAC and emission Mössbauer spectroscopy. The superconductor YBa₂Cu₃O_{7-x} ($x \leq 0.2$) was prepared by conventional heat treatments in oxygen, and the semiconductor with $x \approx 1$ was prepared by heating the superconductor under reduced pressure. The TDPAC and Mössbauer measurements show that Ru ions exclusively occupy the Cu-1 site.

(原研) ○中田正美・荒殿保幸・佐川千明・佐伯正克

(はじめに) ^{57}Co で標識した化合物を合成し、発光メスbauerアースペクトルを測定することにより、EC壊変に伴う後遺効果を研究することができる。普通の発光メスbauerアースペクトルに含まれている時間情報は限定されている。しかし、同時計数メスbauer分光法を用いることにより数百 ns 迄の時間推移を観測できる。これまで、この測定法により、 ^{57}Co のEC壊変によって生成した不安定 ^{57}Fe 化学種の時間変化を報告してきた⁽¹⁾。これまでの方法では、時間領域を設定して測定していたので、別の時間領域を測定するには新たに時間領域を設定し直して測定するか、または複数の時間領域を設定し同数のマルチチャンネルスケーラーによって測定していた。しかし、リストモードを用いることにより、今までのように時間領域を設定する必要がなく、またスペクトルが時間に対してより連続的に一度で測定できるようになる。

本研究では、パーソナルコンピュータを用いてリストモード化した γ , γ 同時計数メスbauerアースペクトルを測定したので報告する。

(実験および結果) Fig. 1 に測定回路図を示す。線源として ^{57}Co (Rh) を使い、吸収体として ^{57}Fe 濃縮 SUS310 を用いた。時間情報 (タイムスペクトル) は、ファースト・スローコインシデンス法により測定し ADC1 に入力した。ドップラー速度情報は、ADC0 に入力し、TPHC の SCA 信号によりゲートをかけた。ADC0 (16ビット) と ADC1 (16ビット) の情報をリストモードにより、パーソナルコンピュータで取り込み、データが膨大になるので光磁気ディスクに記録した。得られたスペクトルの一部を Fig. 2 に示

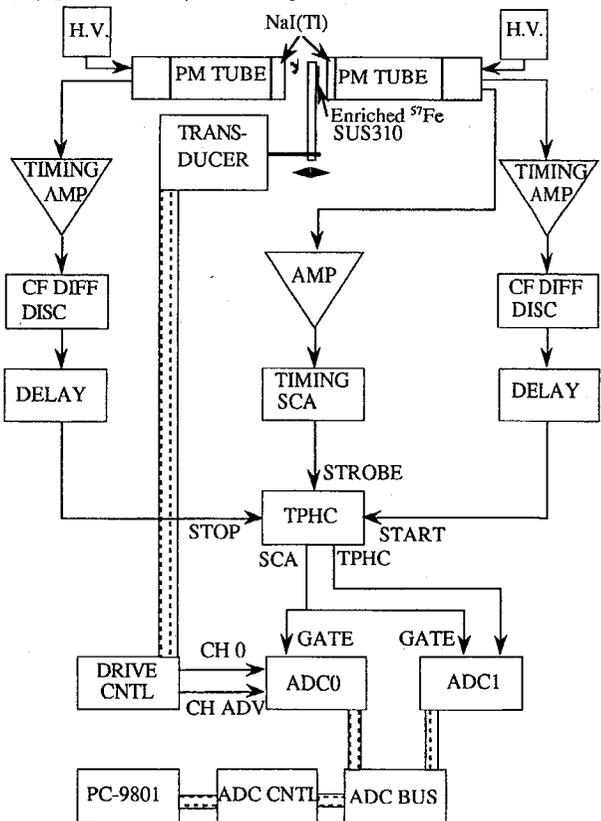


Fig.1 Block diagram of the equipment.

なかだまさみ、あらとのやすゆき、さがわちあき、さえきまさかつ

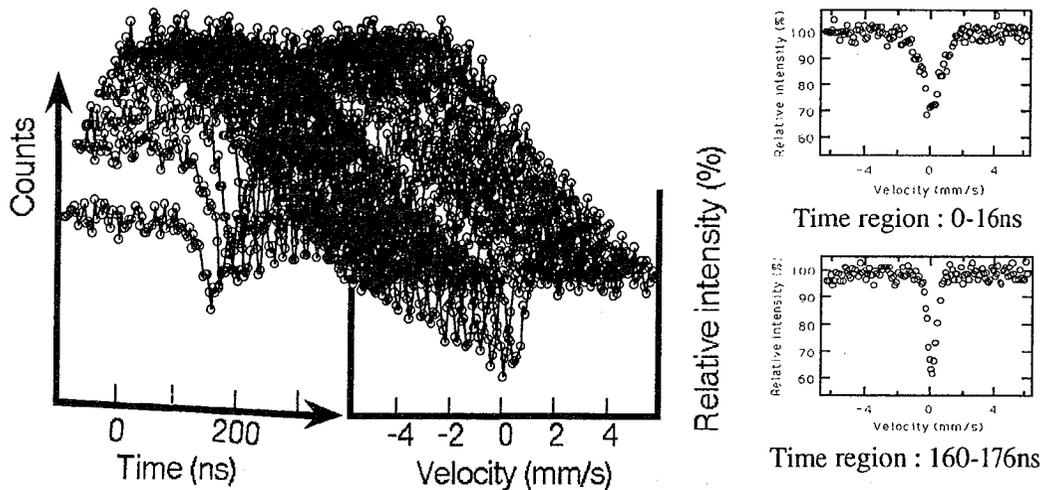


Fig.2 Time differential Mössbauer spectra. (source: $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$, absorber:enriched ^{57}Fe SUS310)

す。リストモードでは、TPHCは $2\mu\text{s}$ に設定し、ADC1を1024チャンネルで測定したので、時間軸に対して1チャンネル約2nsになるが、図では8個のスペクトルを足し合わせてあるので1個のスペクトルの時間幅は16nsとなる。速度軸に対しては、ADC0を1024チャンネルで測定し、図では8チャンネルずつ足し合わせてある。計数軸に対しては、タイムスペクトルの計数どおりに、各時間幅のメスバウースペクトルを時間軸に沿ってずらして重ねてあり、ランダムコインシデンスは差し引いていない。ランダム成分はタイムスペクトルのピーク位置において30%程ある。用いた線源が5.6 MBqと比較的強いためである。 ^{22}Na の消滅放射線を用いて $t=0$ (122keV γ 線を放出した時)を求めた。また、時間分解能は、約20nsであった。今回のリストモードによる同時計数メスバウー分光法では、まだ回路の調整による時間分解能や計数率の向上、膨大なリストデータの処理など検討すべき点がある。さらにADCを1台追加し、X, γ 同時計数法も1度に測定することなども計画している。

(参考文献) (1) M.NAKADA, T.TAMEGAYA, H.NAKAHARA and K.ENDO, *Hyperfine Interactions*, 70(1992)1241.等。

DEVELOPMENT OF A NEW SYSTEM FOR COINCIDENCE MÖSSBAUER SPECTROSCOPY.

Masami NAKADA, Yasuyuki ARATONO, Chiaki SAGAWA, Masakatsu SAEKI, Department of chemistry, Japan Atomic Energy Research Institute.

A new system for time differential coincidence Mössbauer spectroscopy is developed. The system uses two ADC modules. One is for a information of time after 122keV γ -ray emission, the other is for a velocity information. A personal computer and optical magnetic disk (600 M Byte) are used for a flexible data handling.

(東北大理、静岡大理*) ○飯原順次、大森巍*、吉原賢二

1. 序

蛍光 X 線スペクトルにおける化学的効果には、X 線のエネルギー変化、プロファイルの変化、サテライト線の発生、強度変化がある。

われわれは、これまでの放射化学討論会(第 31,32,33 回)において、ニオブおよびモリブデン化合物の L_{γ_1}/L_{β_1} および $L_{\beta_{2,15}}/L_{\beta_1}$ X 線強度比における化学的効果について報告してきた。 L_{γ_1} 、 $L_{\beta_{2,15}}$ は価電子殻から内殻への遷移に伴う X 線であり、化学的影響による電子密度変化の影響によって強度が大きく変化することが分かった。

ニオブ化合物等の第 2 遷移元素の LX 線では L_{γ_1} 線の強度は小さくそのプロファイル変化についての研究は行なわれていない。本研究では二結晶蛍光 X 線分析装置を用い、ニオブおよびモリブデン化合物の L_{γ_1} 線の高分解能 X 線スペクトルを測定した。その結果、 L_{γ_1} は単一のピークではなく複雑な構造を持っていることが明かとなった。

2. 実験

試料は、粉末については直径 13mm 厚さ 0.5mm のペレット状に加圧整形したものを用いた。金属については、板を試料とした。X 線の測定は、二結晶型の高分解能蛍光 X 線分析装置を用いて行なった。Ge(111) $\times 2(2d=5.03\text{\AA})$ を分光結晶として用いた。励起源には、軟 X 線の励起に適した解放型 X 線管球を用いた。この管球は印加電圧が低くても大電流を流すことが出来る。X 線管球の対陰極は交換可能であり、本研究では銅のターゲットを用い、20kV、100mA で測定を行なった。測定は、ステップスキャン方式で行ない 1 チャンネルあたり 100 秒のため込みを行なった。この測定を各試料について 5 回行ない、5 回の測定の平均を一つの測定結果とした。

3. 結果および考察

図 1 にモリブデン化合物の L_{γ_1} 線スペクトルを示す。ニオブ化合物についてもモリブデン化合物と同様のスペクトルが得られた。金属以外の化合物では大きな二つのピークが認められる。それに対して、金属では広がった一つのピークを示す。また、これらのスペクトルでは大きなピークのほかに微細な構造を持っていると思われる。例として、 MoO_3 では高エネルギー側のテール部分にシオルダーが認められる。また、 Mo_2B では低エネルギー側にもう一本微細なピークが存在している。これら微小ピークは一応考慮にいれず、2本のピークから成り立っていると仮定してスペクトル解析を試みた。フィッティング関数として

いいはらじゅんじ、おおもりたかし、よしはらけんじ

は X 線が本来有する形状である Lorentz 関数を用いて行なった。その結果、各成分線の半値幅は 1.5eV-2.0eV であった。金属についても 2 本の成分からなると仮定してフィッティングを行なったところ、テール部分に多少の不一致はあるものの比較的良い一致を示した。この時の各成分線の半値幅は 3eV-4eV と他の化合物の 2 倍近い半値幅を示した。

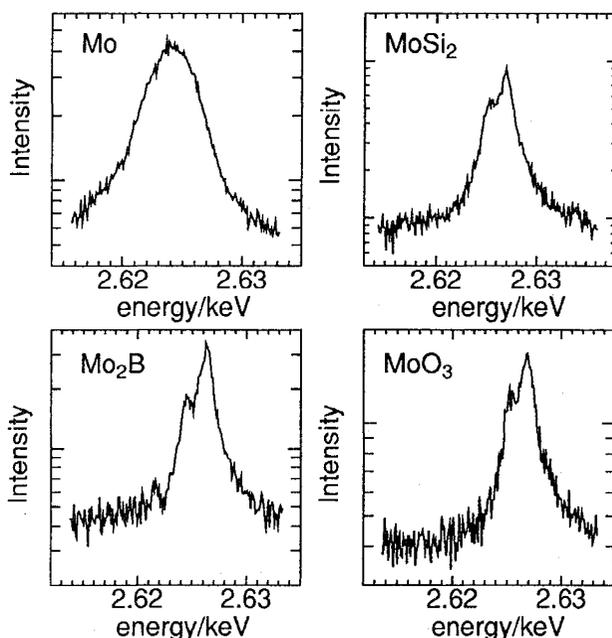


図 1. モリブデン化合物の高分解能 L_{γ_1} スペクトル

FINE STRUCTURES OF LX-RAYS WITH A HIGH RESOLUTION
DOUBLE-CRYSTAL SPECTROMETER.

Junji IIHARA, Takashi OMORI*, Kenji YOSHIHARA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University, Sendai 980, Japan.

* Faculty of Science, Shizuoka University, Shizuoka 422, Japan.

L_{γ_1} x-ray spectra of niobium and molybdenum compounds were measured with a high resolution double-crystal spectrometer. The spectra of metallic compounds showed a broad peak, while there were two measure components in the spectra of other compounds. The spectra were analyzed by the Lorentz function fitting. As a result, the spectrum of metal consisted of two components with a FWHM value much larger than the other compound.

(東大理) ○荷月秀明・久保謙哉・塩保典子・富永 健
・西山樟生・永嶺謙忠

【序】 金属錯体中の正ミュオンの挙動の研究の一環として、すでにヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)塩化物($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$)およびこの錯体中のすべての ^1H を $^2\text{H}(\text{D})$ に置換した($[\text{Co}(\text{ND}_3)_6]\text{Cl}_3$)についての μSR 研究を行ってきた^{1)~3)}。その結果(1) ミュオンスピン緩和関数については、核磁気モーメントを感じて緩和する成分の緩和速度がHとDの核磁気モーメントの差を反映しており、ミュオンサイトの磁場は大部分が水素原子核の磁気モーメントに由来し、ミュオンの存在するサイトは水素原子の近傍であると推定された。(2) しかし低温での $[\text{Co}(\text{ND}_3)_6]\text{Cl}_3$ では、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ で見られない指数関数型の緩和関数成分が現われるということを見出した。今回さらにヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)錯体中のミュオンのサイトおよび $[\text{Co}(\text{ND}_3)_6]\text{Cl}_3$ の低温における指数関数型の緩和関数成分についてより詳細な知見を得るために、 ^{79}Br や ^{81}Br が ^{35}Cl や ^{37}Cl の約3倍の核磁気モーメントをもつことに注目してヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)臭化物($[\text{Co}(\text{ND}_3)_6]\text{Br}_3$)での μSR 実験を行った。

【実験】 μSR 実験には数gの試料が必要であり、通常用いられる $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ の同位体交換による重水素化では質・量ともに十分な試料を得難いので、すべて99%以上重水素で同位体濃縮した試薬を使用して、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ の合成法に従い $[\text{Co}(\text{ND}_3)_6]\text{Br}_3$ を合成した。その際空気中の水分からHが混入する可能性のある操作はすべてアルゴン雰囲気下で行った。 μSR 実験は高エネルギー物理学研究所内東京大学理学部中間子科学研究センターの $\pi 1$ ポートでおこない、5Kから室温の範囲で μSR スペクトルを測定した。

【結果と考察】 室温および5Kにおけるミュオンスピンの零磁場緩和スペクトルをFig. 1に示す。室温での緩和関数は久保-鳥谷部型($t=0$ 付近ではガウス関数型とみなせる)であり、温度が下がるにつれて緩和速度は増加していく。これは $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ や $[\text{Co}(\text{ND}_3)_6]\text{Cl}_3$ においても観測された現象で、水素原子核のもつ核磁気モーメントが、室温ではアンモニア基の回転や分子運動より平均化されていたものが、低温においてこれらの運動が凍結するにつれミュオンサイトの磁場に大きな寄与をあたえるようになったためと説明される。また5Kでは久保-鳥谷部型以外の緩和関数成分が現れた。これは $[\text{Co}(\text{ND}_3)_6]\text{Cl}_3$ においても50K以下でのみ現れた変化である。5Kでの縦磁場デカップリング実験の結果からミュオンは電子の磁気モーメントによる磁場を感じていると推定されるが、この錯体は5Kでも反磁性であり対電子ができるためには結合が切れなければ説明できない。このことからミュオンの入射による放射線効果により錯体中の化学結合が一部切断されていると考えることができるが、なぜDの化合物にだけみられてHの化合物にはみられないのかについてはさらに検討を必要とする。

かげつひであき、くぼけんや、しおやすのりこ、とみながたけし、にしやまくすお、
ながみねかねただ

5Kにおける緩和関数はガウス関数型と指数関数型の和として、それ以外ではガウス関数型の一成分とみなして解析を行った。得られたガウス関数型の緩和をしめす成分の緩和速度を $[\text{Co}(\text{ND}_3)_6]\text{Cl}_3$ の結果とともに Fig. 2 にしめた。全温度範囲で $[\text{Co}(\text{ND}_3)_6]\text{Br}_3$ が $[\text{Co}(\text{ND}_3)_6]\text{Cl}_3$ よりも速い緩和をしめているのは、 ^{79}Br や ^{81}Br が ^{35}Cl や ^{37}Cl の約3倍の核磁気モーメントをもっているためと考えられる。室温での緩和速度の比はこの磁気モーメントの大きさの比に近い。また低温で緩和速度の比が小さくなるのはDの核磁気モーメントの寄与が大きくなりBr, Clの影響が相対的に小さくなったためと考えられる。この錯体内には大きな核磁気モーメントをもつ原子核として他に ^{59}Co があるが、以上のことから緩和速度に大きな影響をあたえているのはDとBr, Clの核磁気モーメントであり、この錯体中のミュオンのサイトはかなりコバルト原子核から離れていると考えられ、この結果は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ や $[\text{Co}(\text{ND}_3)_6]\text{Cl}_3$ の緩和速度からミュオンのサイトを検討した結果⁴⁾とよく一致する。

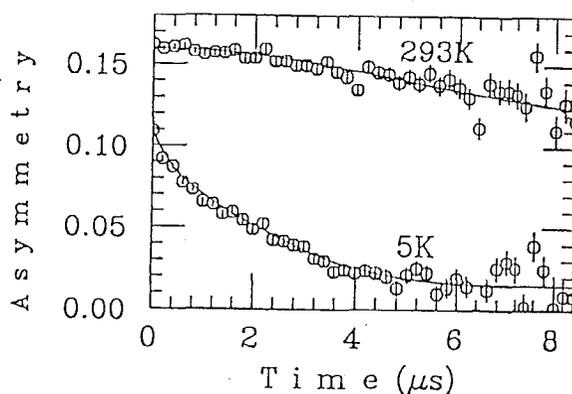


Figure 1: The zero-field muon spin relaxation spectra in $[\text{Co}(\text{ND}_3)_6]\text{Br}_3$.

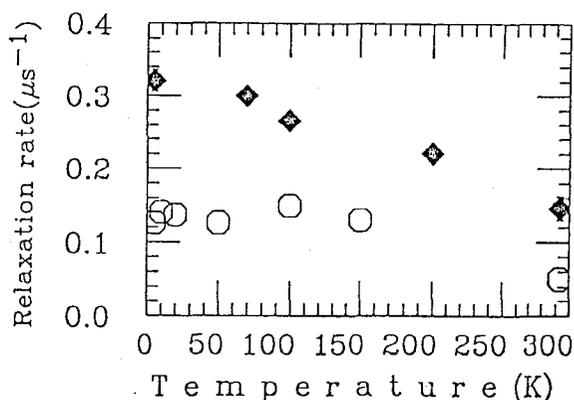


Figure 2: The zero-field muon spin relaxation rates of the Gaussian component.

◆ ; $[\text{Co}(\text{ND}_3)_6]\text{Br}_3$, ○ ; $[\text{Co}(\text{ND}_3)_6]\text{Cl}_3$.

- 1) 第31回放射化学討論会(1987年10月、福岡), 2) 日本化学会第56春季年会(1988年4月、東京)
- 3) 第35回放射化学討論会(1991年11月、大阪), 4) 日本化学会第60春季年会(1992年4月、東京)

A μSR STUDY OF TOTALLY DEUTERATED HEXAAMMINECOBALT(III) BROMIDE

Hideaki KAGETSU, M. Kenya KUBO, Noriko SHIOYASU,
Takeshi TOMINAGA, Kusuo NISHIYAMA, Kanetada NAGAMINE,
Faculty of Science, University of Tokyo

We have carried out μSR experiments on $[\text{Co}(\text{ND}_3)_6]\text{Br}_3$. Based on the Gaussian type muon spin relaxation rate and its temperature dependence, we assign that the muon stops in the complex nearly hydrogen atoms as in $[\text{Co}(\text{ND}_3)_6]\text{Cl}_3$ on which we previously reported. We observed an additional exponential type relaxation function at 5K which was also found in $[\text{Co}(\text{ND}_3)_6]\text{Cl}_3$ below 50K, but never observed in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ or $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$.

(名大理・阪大理¹・京大工²・高工研³)○室山俊浩・篠原 厚・谷口勇仁・新帯淳一郎・古川路明・
齋藤 直¹・竹迫和浩¹・今西信嗣²・三浦太一³・吉村喜男³

【はじめに】 負中間子が物質中で静止すると原子(分子)に捕獲され、中間子原子を生成する。これまでの研究によって、負中間子が捕獲される際に、物質の化学的な影響を受けることが知られている。特に水素含有化合物では、 π 中間子水素原子から他の元素へ π^- が転移する現象が起こる。

我々のグループでは、この π 中間子水素原子の挙動や π^- 転移が他の原子の捕獲機構に及ぼす影響を調べるために、一連のアルコール・カルボン酸についてパイオニックX線の測定を行った。その結果、炭素・酸素のX線パターンに大きな変化が観測された¹⁾。今回は、シクロヘキサン、ベンゼンなどの新たな実験結果を加え、このような化学効果が現れる機構について考察する。

【実験】 実験は高エネルギー物理学研究所12GeV陽子シンクロトロン $\pi\mu$ チャンネルで行った。測定方法はこれまでと同様²⁾で、測定条件は以下の通りである。

※ビーム強度 $\sim 6.5 \times 10^4$ incident π^- /pulse

※測定時間 4~8 hours (in He)

※試料 H_2O , CH_3OH , C_2H_5OH , $n-C_3H_7OH$, $i-C_3H_7OH$, $n-C_4H_9OH$, $t-C_4H_9OH$, $HCOOH$, CH_3COOH , C_2H_5COOH , polyethylene, cyclohexane, benzene, graphite, $LiOH$, $NaOH$, KOH ($0.2 \sim 0.5$ g/cm²)

今回、エネルギーの低い π X線を効率よく測定できるようにセットアップを一部改良した。また、試料の立体角や π X線の試料中の自己吸収を補正するために使用しているモンテカルロ計算の信頼性を、既知の放射能を含んだ試料を実験時と同じ大きさに成形して自己吸収を測定し、計算値と比較することで確かめた。

【結果及び考察】 得られたスペクトルからBalmer系列($n \rightarrow 2$)の π X線の強度を求め、(3 \rightarrow 2)のピークに対する強度比を求めた。この結果と、カスケード計算³⁾の結果とを比較した。Fig.1に炭素のX線強度パターンを示す。図中の点は測定値を、折れ線はカスケード計算による値を示している(α は捕獲された π^- の軌道角運動量 l 分布を $(2l+1)e^{\alpha l}$ と仮定したときのパラメータで、値が小さいほど l の低い軌道に片寄っている)。ともに、統計分布($\alpha=0$)時のカスケード計算の値との比で表されている。

カスケード計算との比較で、X線パターンは捕獲された π 中間子の初期の l 分布を反映しており、高い準位からの遷移の増加は l の低い軌道への分布の片寄りを表していることがわかる。実験結果を再現する l 分布を見だし、分子構造や状態がどのような影響を及ぼすかを、 π^- 転移過程やLMMモデルに基づいて考察する予定である。

むろやまとしはる, しのはらあつし, たにぐちゆうじん, しんたいじゅんいちろう,
ふるかわみちあき, さいとうただし, たけさこかずひろ, いまにちのぶつぐ,
みうらたいち, よしむらよしお

【参考文献】

- 1) 篠原ら 日本化学会第63春期年会要旨集 3C839
- 2) N.Imanishi, et al., Phy. Rev. A, 35, 2044 (1987); 37, 43 (1988)
- 3) V. R.Akylas and P.Vogel, Comput. Phys. Commun., 15, 291 (1978)

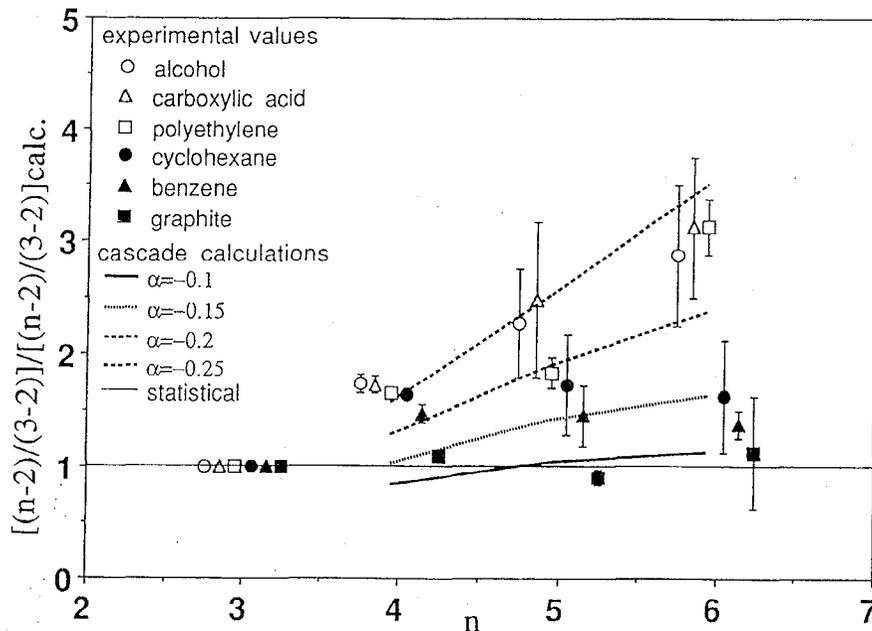


Fig.1 Pionic X-ray intensity patterns of the Balmer series in Carbon. A comparison between experimental values and cascade calculations is shown. Vertical axis shows the ratio $(n-2)/(3-2)$ normalized to the result of the cascade calculations in which the initial orbital angular momentum distribution of captured pions is assumed to be statistical distribution ($\alpha=0$).

INTENSITY PATTERNS OF PIONIC X-RAYS EMITTED FROM ORGANIC COMPOUNDS

Toshiharu MUROYAMA, Atsushi SHINOHARA, Eugene TANIGUCHI, Junichirou SHINTAI, Michiaki FURUKAWA, Faculty of Science, Nagoya University

Tadashi SAITO, Kazuhiro TAKESAKO, Faculty of Science, Osaka University

Nobutsugu IMANISHI, Faculty of technology, Kyoto University

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

Pionic X-ray intensities of the Balmer series have been measured in carbon and oxygen of organic compounds. The difference of the intensity patterns in the organic compounds was found. A comparison with the cascade calculations indicated the initial orbital angular momentum distribution of captured pions affects the X-ray patterns. The influence of the molecular structures upon the angular momentum distribution is discussed based on the π^- transfer process and the large mesomolecular model.

(高エネ研、東大原総センター*、住友化学筑波研**) ○鈴木健訓、
沖雄一、沼尻正晴、三浦太一、近藤健次郎、伊藤泰男*、塩見浩**

1. はじめに

材料開発を行う際に新材料の特性試験として、機械的強度の測定、吸湿性、熱膨張、ガラス転移温度等の熱的測定、電気的特性、耐薬品性などの試験方法が一般的である。これらから得られる情報は材料の持つマクロな特性であるが、陽電子消滅法を用いると、ナノメートル (nm) の大きさに関する高分子構造の情報が得られる¹⁾。特に、分子間の空孔の体積が定量的に求められるという特徴がある。本報告では、半導体素子や集積回路 (IC、LSI、VLSI) の封止材として一般的に使用されているノボラック系のエポキシ樹脂の吸湿性について、陽電子消滅法から得られるミクロな情報との相関についてまとめる。

2. 実験

本実験では、クレゾールノボラック (CR)、トリスヒドロキシフェニルメタン (THM)、テトラメチルピフェノール (TMB)、ビスフェノール A (BA) をベースとする4種類のエポキシ樹脂を用いており、これらを硬化剤フェノールノボラック、促進剤トリフェニルホスフィンで硬化させた2mm厚さの板状の試料を使用した。陽電子線源は²²NaClの溶液を2.5μm厚さのNi箔上へ滴下、乾燥したものを3μm厚さのマイラーでシールしたものである。吸湿を促進するため、沸騰点に近い98°Cの水に試料を漬けて、適当な時間経過後に質量の測定を行い、さらに陽電子消滅の測定を行った。

3. 結果と考察

厚さLの薄い板に吸水される際の水の拡散定数Dを吸着速度から求めた²⁾。最初、試料内部の水分の濃度を0とし、その試料が水の中に漬けられた場合に、試料内部のH₂Oの濃度Cは時間t、試料内部の座標xの関数になる。拡散方程式 $dC/dt = D \cdot d^2C/dx^2$ に境界条件を適用してCを求めることができる。試料に吸着される水分の量をQ(t)、飽和吸着量Q₀とすると

$$\ln(Q_0 - Q(t)) = \ln(Q_0) + \ln(8/\pi^2) - \pi^2 \cdot D \cdot t/L^2$$

の式が得られる。初期の吸着量と飽和吸着量が求まると、傾きからDを求めることができる。図1に4種類の試料の質量の増加を示した。1日経過後から飽和し始めるが、少しずつ増加するため、25日後の質量増加を飽和吸着量とした。CR、TMB、BAは水分吸着による質量の同様な増加を示しているが、THPM試料の質量増加が早いことがわかる。各試料の厚さを考慮し、拡散定数を求めるとTHPM:3.4 (単位は10⁻⁷cm²/sec)、BA:3.1、TMB:2.3、CR:1.7となり、同数の官能基を持つTHPMとCRとのDには大きな差がある。これは官能基の空間的な配置に関係していると考えられる。

陽電子線源から放出された陽電子は高分子材料内で減速し、熱化した何割かの陽電子は
すずきたけのり、おきゆういち、ぬまじりまさはる、みうらたいち、こんどうけんじろう、
いとうやすお、しおみゆたか

電子を捕捉してポジトロニウム (Ps) を形成する。Ps の長寿命成分の寿命 τ_3 の結果から、THPM の試料内で寿命は一番長く、対応する空孔の体積は 0.12 (nm)^3 と他の試料の約 1.2 倍の大きさになっていることが分かった。THPM と CR は官能基の空間的配置以外は似た分子構造をもっているが、THPM の分子間の空孔の体積が大きいことから、水分子の拡散定数と空孔の大きさには相関があると推定される。図 2 は陽電子消滅の長寿命成分の強度 I_3 の変化を示している。BA、TMB、CR、THPM の順に I_3 は小さくなっているが、これは分子構造から予想される架橋密度の濃度 (高い方から THPM、CR、TMB、BA) の順とは逆になっており、 I_3 は架橋密度と密接に関係していることが分かる。 I_3 は空孔の数に関係した量であり、架橋による 3 次元構造の網目が発達すると Ps の入り込める空孔は減少し、水分子は材料内に入りにくくなる。BA、TMB、CR の場合 0.5% 以上の質量増加で I_3 の減少は緩やかになっている。これは、線源から放出された主な陽電子の入り込める表面層 (約 $100 \mu\text{m}$ 程度) にある空孔を水分子が占有し、その後、徐々に水分子は内部に拡散しているが、エネルギーの高い陽電子でなければ到達出来ない深さであるため、 I_3 にはあまり反映していないことを示している。

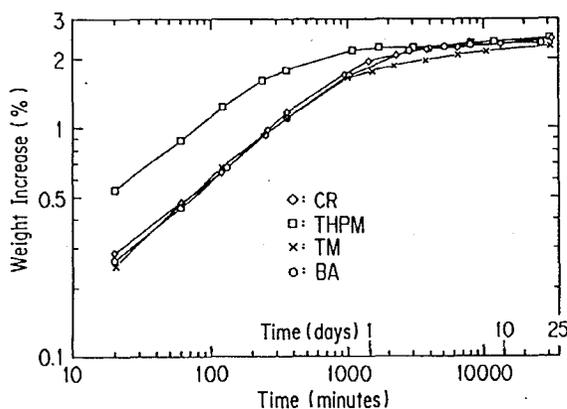


Fig. 1 Weight increase vs time after immersing samples in a water bath.

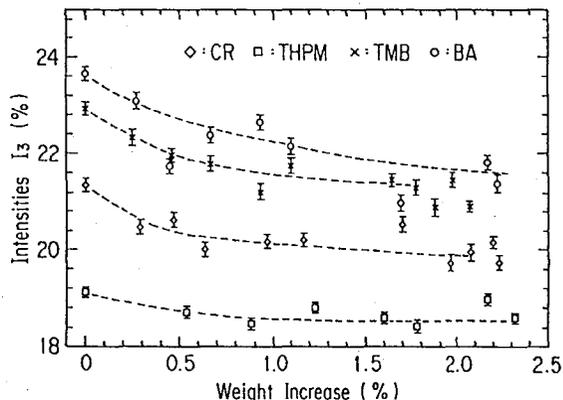


Fig. 2 Intensities I_3 vs weight increase.

参考文献

- 1) Y. C. Jean, *Microchemical Journal* vol 42, 72 ('90)
- 2) 高分子の物性II、第5章、高分子学会編集、高分子実験学講座4、共立出版

ABSORPTION COEFFICIENT AND POSITRON ANNIHILATION IN EPOXY RESINS

Takenori SUZUKI, Yuichi OKI, Masaharu NUMAJIRI, Taichi MIURA, Kenjiro KONDO,
National Laboratory for High Energy Physics,
Yasuo ITO, RCNST, The Univ. of Tokyo,
Yutaka SHIOMI, Tsukuba Research Lab., Sumitomo Chem. Co. LTD

In order to study the water absorption rate, positron annihilation has been applied to four kinds of novolac epoxy resins; cresol novolac (CR), tris-hydroxy-phenyl-methane (THPM), tetra-methyl-biphenol (TMB), and bisphenol-A (BA), were cured with phenol novolac. Three samples: CR, TMB, and BA, showed almost the similar absorption rate, while THPM absorbed water twice as fast as others. The absorption rate was well correlated with the results of τ_3 , i.e. volume size of cavities among polymer chains.

2B10

多孔質シリコンの陽電子消滅法による研究

(理研¹, 東京電機大², 東京学芸大³)

○井田勝之¹, 伊東芳子¹, 木下彬², 村上英興³

1, 緒言

単結晶シリコンの陽極化成により作られる多孔質シリコンは、結晶性を残した状態で、数~十数nmの無数の微小孔を含むことが知られている¹⁾。多孔質層の内部表面積は数 $100\text{ m}^2/\text{cm}^3$ と大きくセンサーとしての応用²⁾に期待がもたれている。また、最近室温における可視領域の発光が見出され³⁾発光デバイス材料として注目を集めている。多孔質層の表面は水素で覆われているとの報告⁴⁾があるが、その微細構造は不明な部分が多い。我々は、微小孔の大きさと数の情報が得られる陽電子消滅法を用いて、多孔質シリコンの特性を調べた。

2, 実験方法

出発材料として面方位(100), 比抵抗 $1\sim 2\ \Omega\text{ cm}$, ボロン添加シリコンウェーハ(径3 inch)を用いた。裏面にアルミを蒸着したウェーハを陽極、白金を陰極としてHF水溶液中で陽極化成した。作成条件と多孔質層の層厚と層の多孔度の関係をTable 1に示す。これらのウェーハを $1\times 2\text{ cm}^2$ に切断して試料として使用した。陽電子線源は ^{48}V 又は ^{32}Na を使用した。陽電子寿命測定は一對のBaF₂検出器によるfast-fastコインシデンス法(分解能 210 ps)により行い、また高分解能半導体検出器(分解能 1.07 KeV)を用いてドップラー拡がり測定した。

Table 1. A selection of porous silicon layers used in this study

Sample No	91030	91032	91039	91060	91083	92013	92014
HF concent. (wt%)	46.0	46.0	46.0	46.0	25.0	40.0	55.0
Current (mA/cm ²)	100	100	93.3	122	37.0	10.2	10.2
Thickness(μm)	101	30.0	28.8	40.0	35.1	100	97.2
Porosity	0.545	0.653	0.580	0.536	0.686	0.567	0.526

3, 実験結果及び考察

図1は多孔質シリコン中での陽電子寿命スペクトルの例を示す。数 10 ns の非常に長い寿命成分が数%見られ、これは明らかにオルソポジトロニウムの形成を示している。Table 2は解析された寿命成分とその強度を示す。図2は多孔質シリコンとバルクシリコンのドップラー拡がりスペクトルの測定結果を示す。多孔質シリコンの先鋭度を表すSパラメーターとして 0.609 が得られた。この値はバルクシリコンにおける値 0.458 に比べて大きく、パラポジトロニウムの形成を示唆している。

いだかつゆき いとうよしこ きのしたあきら むらかみひでおき

ポジトロニウム形成に多孔質の内表面、特に吸着水素がどう影響するかをしらべるために、350℃まで真空中でアニールした試料についての計測を行った。この解析結果は当日報告する。

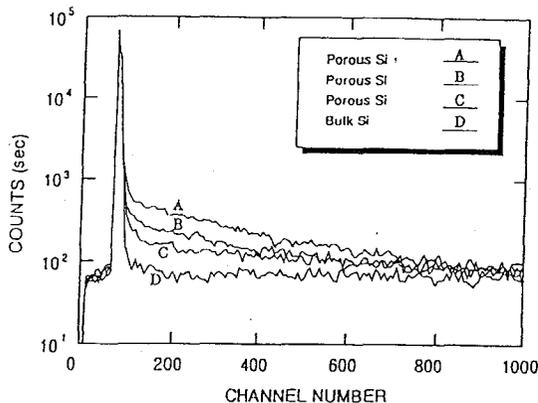


図1 多孔質シリコンとバルクシリコンの寿命スペクトル

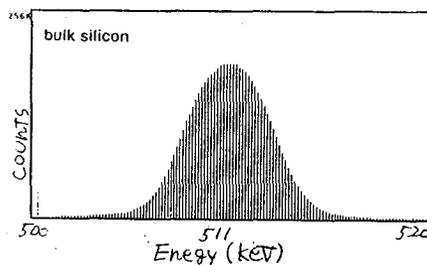
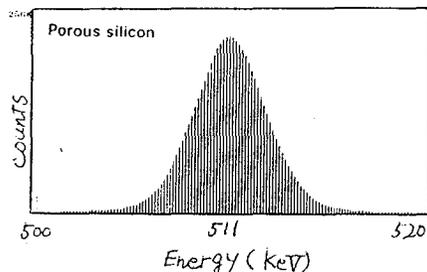


図2 多孔質シリコンとバルクシリコンのドップラー-広がりスペクトル

Table 2. Lifetime and Intensity in Porous Silicon

Sample No.	$\tau_1(I_1)$ ps(%)	$\tau_2(I_2)$ ps(%)	$\tau_3(I_3)$ ps(%)
91030	230(75)	672(7)	25800(18)
91032	233(88)	668(5)	23600(6)
91039	230(90)	698(4)	26600(6)
91060	227(85)	583(7)	23300(9)
91083	233(91)	1030(3)	36300(6)
92013	194(60)	322(39)	4500(1)
92014	173(47)	283(51)	5300(2)

【参考文献】

- 1) R. Herino, G. Bonchil, K. Barla, and C. Bertrand, J. Electrochem. Soc., 134(1987) 1994
- 2) M. Yamana, N. Kashiwazaki, A. Kinoshita, T. Nakano, M. Yamamoto and C. W. Walton, J. Electrochem. Soc. 137(1990)2925
- 3) L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 57 (1990)1046
- 4) P. Gupta, V. L. Colvin and S. M. George, Phys. Rev. B37(1988)8234

Measurements were carried out on the positron lifetime and its Doppler broadend annihilation radiation in porous silicon. A very long lifetime of a few ten of nanoseconds found out. The S-parameter increased upon annealing in vacuum at 350°C. It is pointed out that a positron/positronium spectroscopy is very useful in the study of physical and chemical properties of porous silicon.

The Study on Porous Si by means of Positron Annihilation

Katsuyuki Ida, Yoshiko Itoh: The Institute of Physical and Chemical Research
 Akira kinosita: Tokyo Denki University
 Hideoki Murakami: Tokyo Gakugei University

2B11

DNA放射線損傷に対する緑茶抽出物の防御効果(その2)

(静大理・静岡県大環境*) ○赤井五郎・吉岡潤江・吉永光一
吉岡寿*・長谷川園彦

[緒言]

生体にγ線を照射すると癌化が起こる。これは放射線によりDNA鎖の切断が起こるためであると考えられているが、そのメカニズムは必ずしも明確ではない。

近年、ビタミンCやビタミンE等の抗酸化物質が抗癌作用をもつ事が報告されているが、これらの研究は組織、細胞レベルで行われている場合が多い。本研究の主目的は、細胞から取り出したプラスミドpUC18DNAを用いて、(1)放射線によるDNAの損傷を防御する自然食品およびその有効成分を探しだすこと(2)分子レベルの単純な系で、DNAの放射線損傷を抑制するメカニズムを解明すること。その目的のために、γ線によって生成するラジカルをESRで測定することである。

前回¹⁾は緑茶抽出液、およびその主成分であるLアスコルビン酸ナトリウム(Na-Asc)ならびにエピガロカテキンガレート(EGCg)について定性的な防御効果について報告した。

今回はさらに定量的な実験を行い、その結果についての考察を試みた。

[実験]

1. 試料及び試薬の調製：DNA試料 プラスミドpUC18 in SSC buffer, 防御物質
①緑茶抽出液 ②Na-Asc ③EGCg ④エピカテキン(EC) 2. 照射装置：⁶⁰Coγ線照射装置(60~10 Gy/h) 3. 防御効果の測定方法：防御効果の度合はDNAのCCC残存率を指標とした。(Fig.1)

4. 実験操作

DNA試料に防御物質を添加し、γ線を照射した。照射後これをミニゲル電気泳動装置によりCCC, OC, L, 各形のDNAに分離し、紫外線透過光にて写真撮影を行った。この写真を用いてデンストメータにより測定を行い、Fig.1の式より防御の度合いを求めた。

コントロールは防御物質の無添加のもの、未照射のものについて同様の操作を行ったものを使用した。

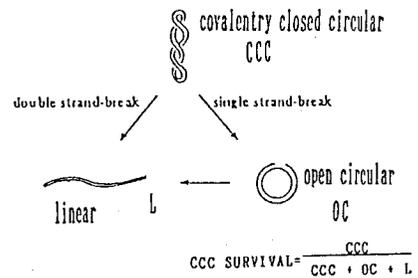


Fig.1 Methods of the analysis of radiation-induced strand breaks in DNA

[結果及び考察]

DNAに緑茶抽出液を添加し⁶⁰Co-γ線を照射した。その結果、Table.1に示される

あかいごろう、よしおかひろえ、よしながこういち、よしおかひさし
はせがわくにひこ

ように、緑茶抽出液は放射線に対する強い防御効果を示した。この結果を基にして、緑茶の成分であるNa-Asc、カテキン類について同様に調べた。Na-Ascについての結果をFig.2に示す。この結果より、Na-Asc無添加のDNAでは約40%の放射線損傷を受けているが、Na-Ascが共存することにより、図のような防御効果を示した。しかし、未照射の場合でもNa-Ascはその濃度に依存してDNAを損傷した。またESRのスピントラップ法による測定の結果から、これらの物質が水酸ラジカルのスカベンジャーとして作用していることがわかった。

EGCgについても同様に実験を行った。EGCgは放射線に対して大きな防御効果を示した。また、EGCgはNa-Ascとは異なり、未照射の場合でもDNAを損傷することはないという結果が得られた。

さらにエピカテキンについて同様の実験を行い、EGCgとの比較を行った。

Table 1 Protection effect of green tea extract on ^{60}Co γ -ray damage of DNA.

Green tea extract	irradiation	CCC survival (%)
Added	Irrad.	88 (76)
	Not Irrad.	91 (102)
	Irrad.	42 (47)
Not Added	Not Irrad (Control)	89 (100)

() is the relative Values to the control.
 Taken DNA: (0.02 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$) x 3 μl in SSC Buffer
 Taken Green Tea Extract:
 (Green Tea 1g/boiled water 200ml) x 3 μl
 Dose: 16 Gy/h x 2h = 32 Gy

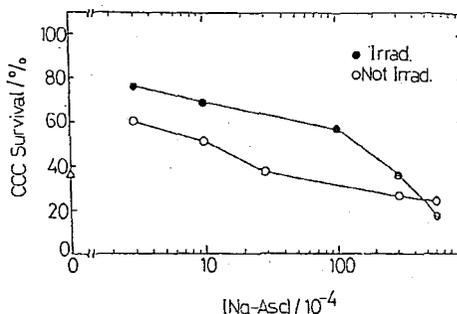


Fig. 2 Dependence of Na-Asc concentration on survival of CCC form DNA.

Taken DNA: (0.02 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$) x 4 μl in SSC Buffer
 Dose: 26 Gy/h x 2h = 52 Gy

文献

- 1) 日本化学会第63春季年会 (大阪・1992) 講演予稿集 I P.530

PROTECTION EFFECT OF GREEN TEA EXTRACT ON γ -ray DAMAGE OF DNA.
 Goro AKAI, Hiroe YOSHIOKA, Kouichi YOSHINAGA, Hisashi YOSHIOKA*,
 Kunihiro HASEGAWA (Shizuoka University, University of Shizuoka*)

Protection with green tea extract and the ingredient, sodium ascorbate, epicatechin and epigallocatechin gallate, on γ -ray damage of DNA was examined. These materials showed effective protecting action.

ESR study was carried out to make clear the mechanism of the protection. It was considered these materials shows the effect through scavenging of hydroxyl radicals.

2B12

化学気相析出法原料: タリウムとランタノイドを含む β -ジケトンキレートの合成とCVD利用

(金沢大医技短, 東北大金研*) ○天野 良平, 塩川 佳伸*

【はじめに】 我々は、 β -ジケトンキレートを金属蒸気源とする化学気相析出(CVD)法を、ランタノイドおよびアクチノイド化合物の微量合成法に利用しようとしている。これまで主として揮発性、熱安定性に優れたジピバロイルメタンキレートが原料として選ばれてきた。すでにランタノイドおよびトリウム、ウラン酸化物、ランタノイド硫化物、およびフッ化物の調製について述べた。昨年の本討論会では2成分の金属を含む化合物を、(1)2種類のジピバロイルメタンキレートを利用してあるいは(2)昇華性の含2金属ヘキサフロロアセチルアセトンキレートを利用して、CVD法で合成しようという試みについて報告した。(2)の対象としてCsLn(hfa)₄キレートがCVD原料として使用できるかどうかを、揮発性、熱安定性を含め酸素とのCVD反応を検討した。続いて今回は新規原料キレートとして、タリウムとランタノイドの両方を含むヘキサフロロアセチルアセトンキレート(TlLn(hfa)₄, Lnはランタノイド金属を示す)の調製法、その揮発性および熱安定性を検討した。さらにCVD原料としての可能性について論じた。

【実験】 原料キレートTlLn(hfa)₄の中で、Ln(III)として、軽ランタノイドとしてNd(III)を、重ランタノイドとしてYb(III)を選び検討した。これまでにTlLn(hfa)₄の合成についての報告はないので、合成の基本的な方針はCsLn(hfa)₄のLippardの方法とまず同じように行い、いくつかの方法を検討した。その中で次の方法が良い収率であった。エタノール中でTl(I)酢酸塩を良く攪拌しながら、配位子ヘキサフロロアセチルアセトン(H-hfa)を当量加えることにより、Tlhfaが生成する。TlhfaとLn(NO₃)₃とをエタノール性水溶液中で(4:1)の割合で反応させる。pHを8-9に調整することにより合成した。しかし軽ランタノイドのNd(III)のキレートは油状になって収率が悪い。重ランタノイドのYb(III)は使用したYbで計算して40-70%であった。再結晶精製は50%エタノールによる方法も検討したが、減圧昇華の乾式法による方が明らかによいと考えられる。

精製したTlLn(hfa)₄につき質量分析および熱測定(TG-DTA)を行った。質量分析法でのイオン生成は電子線衝撃(70eV, 300 μ A)で試料室温度160-200°Cで行った。この質量分析法では質量数測定範囲は1000以下であった。そこでFAB法でも検討した。熱測定は理学電気TAS-200システムを用いてN₂ガス雰囲気下(流速500 ml/min)で昇温速度10K/minで室温から400°Cまで測定した。

昇華精製したTlYb(hfa)₄キレートを金属蒸気源とする熱CVD反応を検討した。即ち、この原料キレートを170°Cで加熱昇華させArのキャリアガスで運び、反応ガスの酸素あるいはフロン12/酸素の混合系と、これまで報告した反応容器(500°C)中で反応させた。反応生成物は石英ガラス基板に薄膜または粉末として得た。各板上試料につきX線解析を行い、化合物の同定などの知見を得た。本キレートの結果は、CsLn(hfa)₄およびTl(dpm)の結果と比較した。

あまのりょうへい, しおかわよしのぶ

【結果と考察】 精製キレート $\text{TlYb}(\text{hfa})_4$ の電子線衝撃による質量分析で得られる主なフラグメントを、推定イオン形とともに表1に示した。キレートガスが $\text{TlYb}(\text{hfa})_4$ の形であるとする"molecular ion"は質量数 $m=1206$ になるが、本質量分析器の測定範囲外でもあるので"molecular ion"を観測できなかった。しかし僅かであるが $m=999$ のところリガンド($\text{hfa}=207$)だけ解離した形の $\text{TlYb}(\text{hfa})_3^+$ が観測されている。このことからキレートガスの化学形が $\text{TlYb}(\text{hfa})_4$ の形であると推定できる。熱測定の結果を図1に示した。 $\text{TlYb}(\text{hfa})_4$ と $\text{Tl}(\text{dpm})$ のTG曲線と $\text{TlYb}(\text{hfa})_4$ のDTA曲線を示した。 $\text{TlYb}(\text{hfa})_4$ では重量減少99%で、 192°C で融解それに蒸発(240°C 以降)の他に 209°C と3つのDTA吸熱ピークが観測される。蒸発以外に 209°C 付近でなんらの変化が起こっていることを示している。したがって $\text{TlYb}(\text{hfa})_4$ 試料のCVD実験の加熱温度は昇華過程しか起こっていない 170°C に設定した。また $\text{Tl}(\text{dpm})$ よりも揮発性が低いことが判った。

Table 1 Partial list of peaks in the mass spectrum of $\text{TlYb}(\text{hfa})_4$

999	w	$\text{TlYb}(\text{hfa})_3^+$
794	m	$\text{Yb}(\text{hfa})_3^+$
725	s	$(\text{COCHCOCP}^3)\text{Yb}(\text{hfa})_2^+$
587	s	$\text{Yb}(\text{hfa})_2^+$
537	s	?
412	m	$\text{Tl}(\text{hfa})^+$
350	s	?
205	vs	Tl^+
139	s	?
69	vs	CF_3^+

s = strong, m = medium, w = weak
v = very

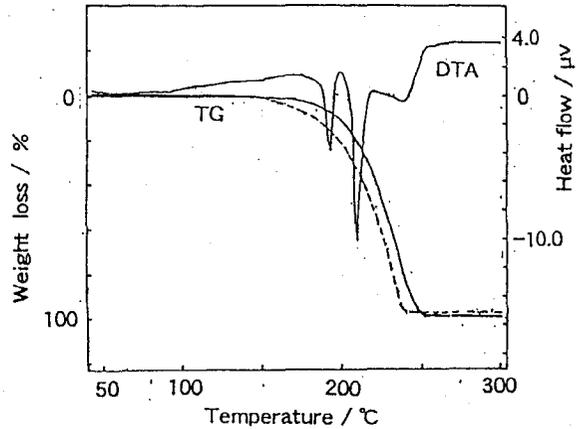


Fig. 1 TG-DTA curves of $\text{TlYb}(\text{hfa})_4$ (—) and $\text{Tl}(\text{dpm})$ (---)

$\text{TlYb}(\text{hfa})_4$ キレートガスと反応ガスとの熱CVD反応の結果、前回の $\text{CsYb}(\text{hfa})_4$ でも述べたようにCVD過程で Tl と Yb の分別作用が起こっているようである。CVDの結果はこれまでの $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ 、 $\text{CsYb}(\text{hfa})_4$ および $\text{Tl}(\text{dpm})$ の結果と $\text{TlYb}(\text{hfa})_4$ を比較して考察する。

A SOURCE CHELATE FOR CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD : PREPARATION AND CVD PROPERTIES OF SOME LANTHANOID β -DIKETONE CHELATES CONTAINING THALLIUM

Ryohei AMANO, School of Allied Medical Professions, Kanazawa University
Yoshinobu SHIOKAWA, Institute for Materials Research, Tohoku University

A new volatile $\text{TlYb}(\text{hfa})_4$ chelate has been prepared as a metal vapor source for chemical vapor deposition, and characterized by mass spectrometry and thermal analysis. The $\text{TlYb}(\text{hfa})_4$ chelate was found to sublime both in air and in vacuo without decomposition at temperature $160\text{--}220^\circ\text{C}$. CVD survey experiments have also been performed to evaluate whether the chelate gas could react with reactant gas (O_2 or $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2$), and be applied to the synthesis of composite compound containing Tl and Yb .

(新潟大理) 橋本哲夫、○白井更知、坂上修栄

1. 天然石英からの熱蛍光(TL)現象には、青色発光するものと赤色発光するものの二種類の石英粒子群があることをこれまで我々の研究室では観察してきており、青色TL石英粒子は深成岩起源のものに、赤色TL石英粒子は火山噴出物起源のものに、普遍的に見い出してきている。このため、天然石英粒子を用いたTL年代測定において、測定波長領域の選定は特に重要となっており、少量の貴重な試料では青色域(350~530 nm)と赤色域(600~700 nm)の両方を一度にTL測定する必要も生ずる。そこで出来るだけ少量の石英粒子試料を用い、一回の加熱で、二波長以上の領域において高感度にTLグローカーブを同時測定することの出来る装置を二種製作し、その性能を調べている。

2. 二波長以上の領域の同時測定の方法の一つとして、ごく微弱なTL発光量の三次元(波長、温度、強度)TLスペクトルのオンライン分光測定が可能なIPDA(Image Intensified Photodiode Array)分光システムを製作した。二つ目は、TL年代測定を目的として、二波長(青・赤色)域に限定して精度良く熱蛍光発光量を測定し、光子計数部を二個有する二波長域同時TL測定装置である。前者の装置では、微弱なTLを分光し、バンド状のスペクトルとして画像増強部(150万個のキャピラリーからなるIIユニット)を通過させる。この時、TLスペクトルに対応した光電子が発生し、増幅され、蛍光体を発光することで再び光学像となる。蛍光体後方においたフォトダイオードで512チャンネルに0.02秒毎にメモリーに取り込み、一秒毎に積算し350個のスペクトルを一つの画面に立体的及び等高線として表示出来る。この三次元TLスペクトル結果をもとにTLスペクトルの温度依存性が判定出来る。後者は、ヒーター部に、セラミック加熱体と銀板を介して接合した透明石英ガラスを用い、試料の加熱にともなうTL発光を上下から二本の石英ライトパイプを通して、同時に出来るだけ高検出感度となるように二本の光電子増倍管(PMT)の表面に導いている。各種フィルター(赤外カットと各波長用バンドパスフィルター)を通した光を、-20℃に冷却しノイズを減少させたPMTで検出し、更にパルス弁別により、二種の波長領域において同時に高感度にTLグローカーブを得ることが可能となった。

はしもとてつお、しらいのぶとし、さかうえしゅうえい

3. 三次元オンライン分光装置では、黒体放射の測定値とプランクの式による計算値との比較から波長に対する感度の補正を行った。その結果、長波長域で感度が高く、短波長域で感度が低くなることが分かった。この装置で得た起源を異にする二種の石英粒子混合物からの三次元TLスペクトルを等高線表示したものを下図に示す。スペクトルは明らかに温度依存性を有していることが分かる。一方、二本のPMTを使用する装置では、二台の光子計数装置を制御しデータを送受信するバッファをパソコンとの間に接続し、温度制御部もプログラム温度調節器を介することにより、一台のパソコンでの処理能力をフルに発揮出来るよう工夫した。この装置の開発で、TL速度論的なパラメーターの捕捉電子やホールのエネルギー準位、及び種々の石英の発光現象に関する物性的パラメーターを得ることが出来るようになった。

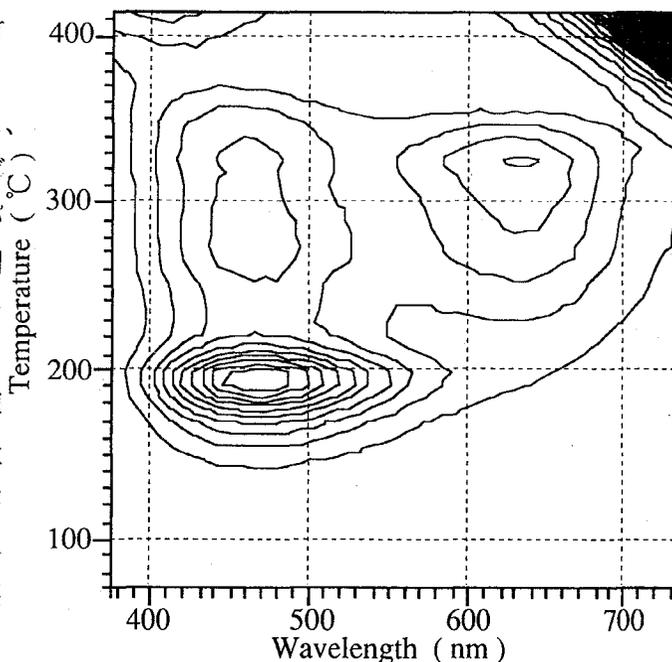


Fig. TL contour map of quartz grains mixed with plutonic and volcanic origins. (Niigata dune sand III-2)

DEVELOPMENT OF HIGHLY SENSITIVE SYSTEM FOR SIMULTANEOUS MEASUREMENT OF BLUE AND RED THERMOLUMINESCENCE FROM NATURAL QUARTZES

Tetsuo HASHIMOTO, Nobutoshi SHIRAI, Shuei SAKAUE, Faculty of Science, Niigata University

Since quartz grains in sediments commonly emit red and/or blue TL, simultaneous TL-measurement in red and blue colour regions is required for the accurate TL-dating using quartz inclusion method. For this purpose, two kinds of TL-measurement systems, consisting of an IPDA (image intensified photodiode array) on-line spectrometric system and an assembly of two photon counting parts installed two PMT, have been developed and their performance was compared. The former is suitable for qualitative TL analysis, whereas the latter showed high sensitivity.

2B14

熱処理に伴う天然石英粒子中のTL関連の捕捉電子の 励起エネルギー準位と発光スペクトル変化

(新潟大理) 橋本哲夫、○市野正廣、坂上修榮、白井更知

<目的>

天然石英からの熱蛍光に關与する捕捉電子の熱的安定性はその捕捉位置により異なり、励起エネルギー準位及び頻度因子に依存している。そこで我々の研究室では、過去において熱的影響を受けた地層から抽出した天然石英粒子から主に青色TL発光が観察されたので青色TL測定を用いて繰り返し昇温法より励起エネルギー準位を求め、その他のパラメータについても評価を行い、これらとTL強度から熱履歴についての検討を行ってきた。しかし、特に熱の影響を顕著に受けた試料においてはTL写真観察などから、青色TLに対する赤色TLの相対量が増加している傾向が見られることから、青色TL同様に赤色域TLの励起エネルギー準位を含む速度論的パラメータについても評価し、青色と赤色TLの各パラメータの相互比較を行うことにした。また、試料の受けた熱作用の違いによって発光スペクトルに差異が生じていることが明らかであるので、人工的に熱作用を加えた試料を使って、熱作用による発光スペクトルの変化を追うこととした。

<実験>

石英試料は富山県石太郎遺跡窯跡の焼土より抽出したものをを用いた。励起エネルギー準位測定は光計数法を基本とするグローカーブ測定装置制御部(MZ80B)に繰り返し昇温(10.0Cづつ昇温)のプログラムを組み込んで行った。得られたTLグローカーブにおける発光ピークの立ち上がりの部分においてTL強度は次式によって近似される； $I(t)=C \cdot \exp(-E/kT)$ 。ここでCは定数、Eは励起エネルギー準位、kはボルツマン定数である。この式をもとに、TL強度の自然対数 $\ln(I)$ を $1/T$ に対してArrheniusプロットし、その傾き $-E/k$ から励起エネルギー準位Eを求めた。このE値をもとにグローカーブに理論曲線をフィッティングし、その他の速度論的パラメータを評価した。また人工的に熱処理を加え、X線照射後TL測定を行い、温度とTL強度の校正曲線を作成し、実際の熱作用温度も推定した。以上の操作について、従来の青色TL測定以外に、赤色TL測定についても、励起エネルギー準位及びその他の速度論的パラメータを評価し、相互比較した。

発光スペクトルの測定には、極微弱なTL発光量の三次元(波長、温度、強度)TLスペクトルのオンライン分光測定が可能なIPDA(Image Intensified Photodiode Array)付き分光システムを用いた。この三次元のデータを基に、TLピークの温度及び波長位置が明確に分かるよう、等高線表示し発光スペクトルの特性の熱処理による変化を調べた。

<結果>

窯跡より抽出した石英試料において天然TL測定結果より窯の内壁の内側と外側の試料では熱履歴が明らかに違っていることが分かった。また、励起エネルギー準位の値から

はしもとてつお、いちのまさひろ、さかうえしゅうえい、しらいのぶとし

も熱履歴の差が示唆され、内側の試料については約800°C以上の温度で熱の作用を受けたものであると推定された。この熱的影響の最も小さい外側の試料について、励起エネルギー準位測定を今までの青色領域に加え、赤色領域でも行い、比較した。Fig.1から分かるように、赤、青域測定共に低温部においては励起エネルギー準位においてはほぼ同じ値を示しているのに対し、高温部については赤色TLの方が大きい値を示しており、赤色TLが熱的により安定であると言うこれまでの結果と一致している。人工的に熱を加えた試料についても同様な結果が得られている。

また、この試料の発光スペクトル測定結果から等高線表示した結果をFig.2に示す。これと熱処理前の結果との比較から、この条件の熱によって青色領域のみに存在したピークが赤色領域にも現われていることが分かった。現在、さらに詳細な発光スペクトル変化についての検討を行っている。

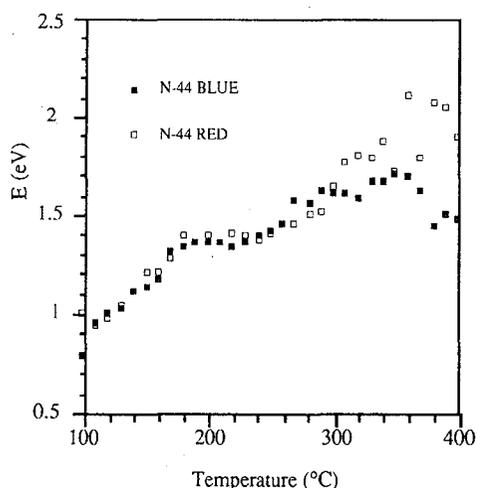


Fig. 1 Activation energy of red and blue TL from N-44 sample. The sample was irradiated about 8.7kGy X-ray.

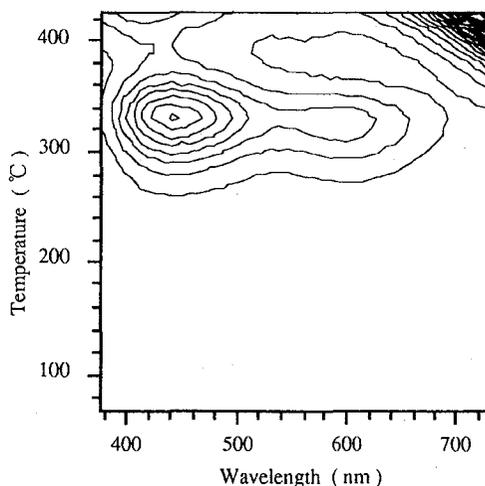


Fig. 2 TL contour map of quartz grains from N-44 sample. The sample was annealed at 900°C for 10 hours and irradiated about 8.7kGy X-ray.

CHANGES OF ACTIVATION ENERGIES AND TL-SPECTRA OF NATURAL QUARTZ GRAINS ASSOCIATED WITH THERMAL TREATMENT

Tetsuo HASHIMOTO, Masahiro ICHINO, Shuei SAKAUE, Nobutoshi SHIRAI, Faculty of Science, Niigata University

Activation energies concerning trapped electrons of natural quartz grains, extracted from old kiln material, have been determined using a repeated initial rise method in both red and blue-TL regions. Activation energies of red-TL showed high values than those of blue-TL at higher temperature beyond 300°C. Thermal effects of quartzes on TL-properties were also investigated from the TL-spectrum changes accompanied with thermal treatments.

2B15

天然石英からの赤・青TLの繰り返し昇温法による速度論的
パラメータ測定について

(新潟大学理) ○橋本哲夫、小嶋素志、尾島哲

(1) 天然石英粒子を用いた熱蛍光 (TL) 年代測定において、赤色 TL を採用することにより信頼性の高い年代を得ることが可能であることを、これまでに証明してきた¹⁾²⁾。ここでは天然石英からの、赤・青色 TL 現象を熱力学的側面から捉え、いくつかの TL 発光ピークにつき、捕捉電子と発光中心との再結合に関連した速度論的なパラメータを測定する事を主目的とした。まず、パソコン自動制御 TL 測定装置を用いた繰り返し昇温により、捕捉電子のエネルギー準位を測定した。続いて、得られた結果をもとに、理論曲線をグローカーブへフィッティングすることによる熱力学パラメータ評価法を開発し、TL 年代測定法や石英の産地同定および解析等のための基礎データを得た。

(2) 試料として TL 年代測定を視野に置き、天然石英に X 線を照射した試料を使用した。最初にグローピークに関連した捕捉電子の励起エネルギー準位 (E) を求めるため、繰り返し昇温法 (repeated initial rise method) による測定を行った。これは、捕捉電子数の変化量を近似的に無視するため、グローカーブの立ち上がり部分を温度に関して解析するいわゆる初期昇温法 (initial rise method) を、小さい温度間隔で連続的に適用する方法である。このため連続的な昇温サイクルを自動的に制御するプログラムを開発し、光計数を基本とする TL 測定システムに組み込んだ。次いで TL グローカーブの理論曲線へのフィッティングプログラムを開発し、繰り返し昇温法より得られた E 値を用いることにより頻度因子 s や反応次数 b をも求めた。実際の土壌試料 (愛島軽石層、新潟砂丘砂) より抽出した石英粒子を試料とし、得られた E 値、s 値および b 値から、赤・青色 TL 粒子間の由来等の差異についての知見を得た。

(3) 地質学的研究から生成起源が異なると考えられている赤・青色 TL 石英粒子が混在する新潟砂丘砂試料の X 線照射試料 (8.7kGy) からは、赤・青色 TL 測定ともほぼ同温度のピークを示すものの、異なる形状のグローカーブが得られた。これらに繰り返し昇温法を適用し得られた 10°C 毎のフラクショナルグローカーブをもとに、TL 強度の指数に対し絶対温度の逆数をプロットし、Fig.1 を得た。各カーブ

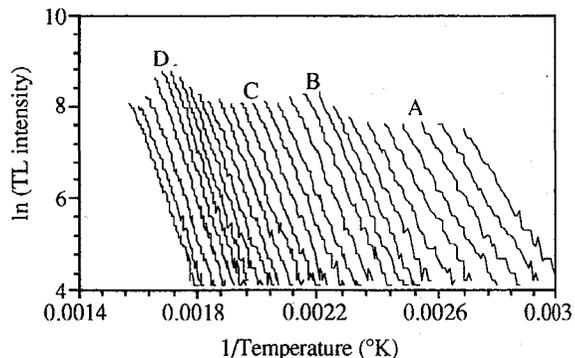


Fig. 1 Arrhenius plot of red TL glow curves from Niigata dune sample

はしもとてつお、こじまもとし、おじまてつ

の勾配値にボルツマン定数を掛けることにより、捕捉電子のエネルギー準位Eを求めることが出来た。E値を昇温停止温度に対してプロットしたのがFig.2であり、グローカーブ中でピークとなる領域が、このグラフでプラトー成分となっていた。赤色TL測定と青色TL測定の結果を比較すると、低温部のピークAと高温部のピークC、Dにおいて明らかな差が見られる。

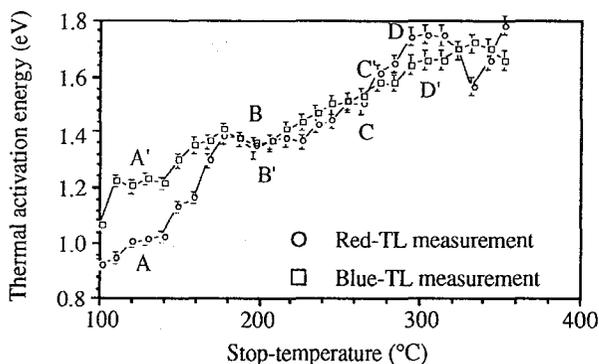


Fig. 2 Activation energy of red and blue TL from Niigata dune sample. The sample was irradiated about 8.7kGy X-ray.

同様な操作を単一赤色TLグローブークを与える天然石英試料にも適用し、得られたE値をもとに理論曲線を用いてグローカーブフィッティング解析を行った。その結果、愛島軽石層より抽出された石英試料からは、340℃付近の大きなシングルピーク以外に、この解析からは280℃付近にも小さなピークが存在する事が明らかになった。これら天然赤色TLのE値は、主ピークでは1.54eV及び小さなピークは1.36eVと、4つの層のいずれの試料も一様な値を与えており、340℃の平均寿命は1000万年以上と見積られた。

1)橋本, 他, 地球化学, 23, 35-43 (1989).

2)橋本, 小嶋, 他, 考古学と自然科学, 23, 13-25 (1991).

MEASUREMENTS OF KINETIC PARAMETERS FOR RED AND BLUE THERMOLUMINESCENCE FROM NATURAL QUARTZ GRAINS USING REPEATED INITIAL RISE METHOD

Tetsuo HASHIMOTO, Motoshi KOJIMA, Tesu OJIMA, Faculty of Science, Niigata University

The kinetic parameters of both blue- and red-thermoluminescence induced by X-ray irradiation in some natural quartz grains are studied using a repeated initial rise method combined with computer simulation; a best fitting program was applied to reproduce the theoretical glow-curves resemble to the empirical glow-curves. The activation energies along with other kinetic parameters were compared between blue- and red-TL measurements for the same quartz samples; there exist apparent distinction of parameters between two different colorations from a dune sands consisting of blue- and red-TL grains. Finally, the kinetic parameters were also evaluated for the naturally occurring red-TL of volcanically originated quartz grains and the mean life of trapped electrons for a 340 °C main peak was estimated to be longer than 10^7 years.

2B16

中性子放射化アクチボグラフ観察におけるイメージングプレートの利用—花崗岩薄片中における元素分布といくつかの蛍光特性の関連について—

(新潟大理) 橋本哲夫、○坂上修栄、市野正廣、白井更知

<目的> これまで我々の研究室では、鉱物への放射線作用に基づく熱蛍光、アフターグローおよびラジオルミネッセンスを写真観察する方法を開発し、各種花崗岩薄片について、様々なルミネッセンスカラーパターンを観察してきた^{1),2)}。それらの蛍光特性と鉱物中の元素分布との関連性を追究することを目的とし、中性子放射化アクチボグラフ観察法³⁾により、薄片中の元素分布を観察した。ここでは従来の写真観察法に替わるものとして、放射線作用による輝尽発光を基本としたイメージングプレートの利用を試み、検出感度の比較や元素分布の定量性の検討も行った。

<実験> 花崗岩薄片試料への中性子照射には、純粋な熱中性子が得られる京都大学原子炉実験所内の黒鉛設備圧気輸送管中性子照射孔を用い、1分間の中性子照射を行った。福島県花輪岩体より採取した花崗岩試料について、厚さ約0.5mmの薄片試料を作成した。いくつかの花崗岩薄片試料について、Al, Mn, Naの分布を観察するために、それぞれ照射後2分後に3分間、30分後に1時間、4時間後に11時間、暗袋中でモノクロフィルム(NEOPANN-SS)に押し当てて露光し、アクチボグラフ観察を行った。続いて、イメージングプレート(Fujix Bio-Imaging Plate, Fuji Film Co.)を用い、Mn, Naの露光時間にして各5分間、10分間と短縮しアクチボグラフ観察を行った。イメージングプレートに記録された情報は可視光によっても容易に消去されてしまうので、イメージングプレートを黒いポリエチレンで覆い実験を行った。薄片試料からの β 線により、イメージングプレート上に記録された元素分布の情報は、 0.2×0.2 mm最小単位につきレーザー照射による輝尽発光の強度としてデジタル値で二次元的に記録され、画像処理により元素分布画像として表示出来るとともに、濃度分布などの処理が可能である。

<結果・考察> アクチボグラフ法は、中性子捕獲反応で生成した各放射性核種が壊変の際に放出する β 線を、それぞれの核種の半減期の違いを利用し、選択的にオートラジオグラフ法で検出する方法である。Fig.1に花崗岩薄片試料(HW-44)のNa分布を、イメージングプレートを用いて中性子照射アクチボグラフ観察した結果を示す。イメージングプレートを使用した場合、従来のモノクロフィルムと比較して、露光時間にして10～100分の1程度にまで短縮しても鮮明な元素分布に対応したパターンが得られることから、非常に高感度であることが確認できた。また、薄片上の同一部位について、イメージングプレートに記録された ^{24}Na からの β 壊変由来のカウント数と、中性子放射化分析およびEPMAからのNa定量値とを比較してみたところ、Fig.2に示すようによい相関が見られ、イメージングプレートから得られる画像情報が定量性に優れていることが

はしもとてつお、さかうえしゅうえい、いちのまさひろ、しらいのぶとし

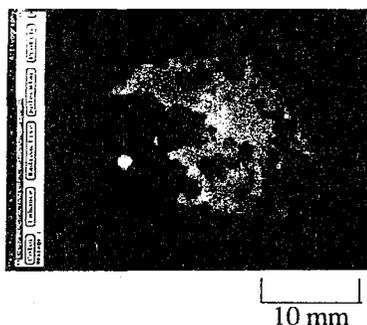


Fig.1 Activographic patterns using imaging plate corresponding to distribution of Na in granite slice (HW-44).

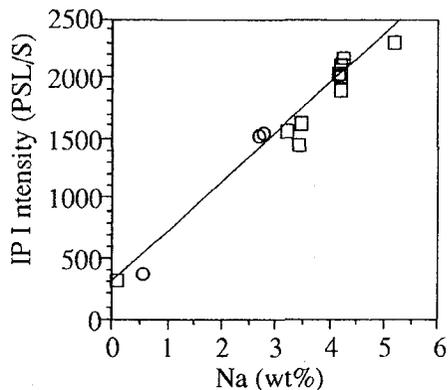


Fig.2 Relationship between the Na concentration and the intensity of photo-stimulated luminescence from IP. Na concentrations were determined by INAA (○) and EPMA (□).

証明された。今回の実験により得られた花崗岩薄片試料中の元素分布と、これまでの各種ルミネッセンスカラーイメージ観察により得られた花崗岩中の蛍光特性とを比較してみたところ、長石部位での青色 (446nm) の熱蛍光発光が強い部位ほどAlの濃度が高く、また斜長石の中では赤色のアフターグロー (665nm) が強い部位ほど、Naの濃度が高い傾向が見いだされた。イメージングプレートの特徴である、高感度かつ定量性に優れている点を活用すれば、元素分布のみならず元素間の比率をもデータ処理により二次元的に捉えることが可能となるであろう。

1) HASHIMOTO, et al., *Radioisotopes*, **32**, 525 (1983), 2) HASHIMOTO, SAKAUE, et al., *Radioisotopes*, **40**, 219 (1991), 3) SAKANOUÉ, et al., *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **22**, 177 (1971). 4) HASHIMOTO, SAKAUE, et al., *Radioisotopes*, in press.

APPLICATION OF IMAGING PLATE TO ACTIVOGRAPHY COMBINED WITH NEUTRON IRRADIATION - RELATIONSHIP OF LUMINESCENCE PROPERTY AND DISTRIBUTION OF SOME ELEMENTS IN GRANITE SLICE -

Tetsuo HASHIMOTO, Shuei SAKAUE, Masahiro ICHINO, Nobutoshi SHIRAI,
Faculty of science, Niigata University

Using an autoradiographic technique combined with neutron irradiation (called activography), distributions of several elements, Al, Mn and Na, in a granite slice sample were observed. The distribution of the objective elements was quantitatively determined on an imaging plate to contact with the irradiated granite slice surface. The advantageous points of the imaging plate, involving ultra-high sensitivity and acquisition of quantitative information, are discussed in comparison with the traditional photographic technique.

The granite slices were also subjected to obtain a variety of luminescence patterns after radiation irradiation. The nature of the luminescence colour patterns was discussed with respects of the some elemental distributions from the activographs.

(九大R Iセ・九大理*) ○杉原真司、大崎 進、高島良正*

〔はじめに〕

当研究室では、これまで種々の土壌試料について、放射性核種や金属元素の深度分布を測定してきた。今回は、これまでのデータを比較し、土壌の相違による移動の変化を考察する。測定した放射性核種は、核実験に由来する ^{137}Cs と ^{90}Sr 及び天然に存在する ^{210}Pb である。 ^{210}Pb は、恒常的に地表に降下しているが、核実験に由来する核種はその降下のピークが1960年代前半にあり、その後の移動の様子をみることができる。対象とした土壌は、人間活動の影響のない未攪乱土壌として、カルスト台地の平尾台の土壌と久重の火山灰土壌、攪乱土壌として水田の土壌を選んだ。また、土壌自体の元素組成の変化を調べるために、熱中性子放射化分析により、金属元素を定量し、移動との相関をみた。また元素の存在状態を調べるために、分別溶解法を採用した。

〔方法〕

土壌試料は、各地点において柱状土壌コアを採取し、約1cm間隔で切断し乾燥させ測定試料とした。放射性核種は、pureGe-LEPS及びGe(Li)半導体検出器を用いて測定した。放射化分析は、日本原子力研究所JRR-4(Tパイプ)で1時間照射した。照射試料は冷却した後、 γ 線スペクトロメトリーにより各元素を定量した。 ^{90}Sr は、塩酸抽出後、イオン交換法により分離し、 ^{90}Y を液体シンチレーション測定器を使用して、チェレンコフ光測定により求めた。分別溶解法は、Tessierらの方法(Anal. Chem. Vol 51, 844)を使用し、5つの存在状態に分別した。

〔結果と考察〕

図に、3地点における ^{137}Cs と ^{210}Pb の深度分布を示す。 ^{137}Cs の深度分布において、未攪乱土壌では、表層で高く除々に深層に移動しているが、平尾台の土壌と火山灰の土壌では移動の深さが2倍程度異なり、火山灰土壌では、移動が遅いことが分かる。水田の攪乱土壌では、表層の約20cmにはほぼ均一濃度で分布しており、よく土壌が混合されているが、混合の深さより深部へは、あまり移動していない。 ^{210}Pb の深度分布において、未攪乱土壌は、 ^{137}Cs と同様に移動の深さは2倍程度異なり、さらに火山灰土壌では表層に約4倍の高濃度で存在し、ほとんど移動せず表層(約15cm)にとどまっている。この深さは ^{137}Cs の分布と同じであり、火山灰土壌が両核種に対して強い吸着能を有していることを示している。水田では、混合による均一濃度の深さが約12cmであり、実際の混合深さを表していると考えられる。また、両核種の分布については、モデル式に当てはめ

すぎはらしんじ、おおさきすすむ、たかしまよしまさ

移動のパラメータを求め比較する。同時に、土壌の元素組成及び元素の存在状態についても比較検討を行い、耕作等の影響や土壌の種類による含有量の相違による放射性核種の移動の変化について考察する。

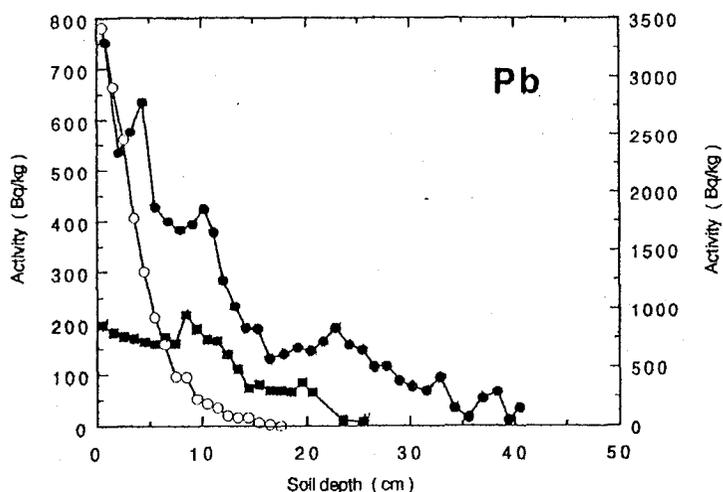
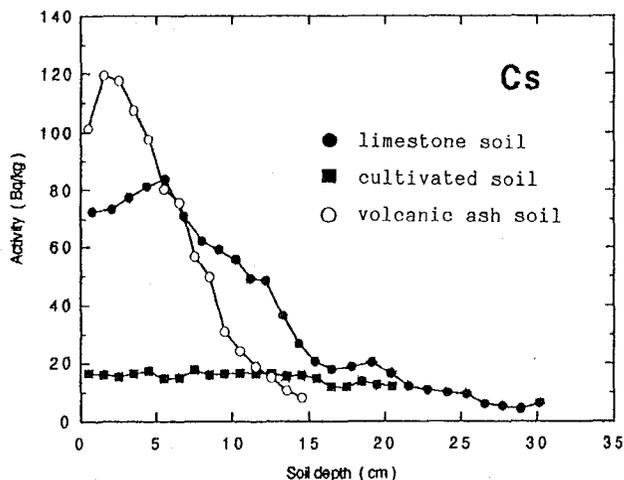


Fig. Depth profiles of ^{137}Cs and ^{210}Pb

COMPARISON OF MIGRATIONS OF RADIONUCLIDES IN SOILS

Shinji SUGIHARA, Susumu OSAKI, Radioisotope Center, Kyushu University
Yoshimasa TAKASHIMA, Faculty of Science, Kyushu University

The depth profiles of radionuclides in some soils were compared. Radionuclides focused on here were artificial radionuclides, ^{137}Cs and ^{90}Sr , and natural one, ^{210}Pb . A simple model was applied to explain their distributions.

The depth profiles of some stable elements were determined by the neutron activation analysis and the sequential extraction procedure was applied to clarify the soil component.

(動燃東海) ○澁谷早苗, 吉川英樹, 油井三和

〔はじめに〕アクチノイド元素の天然水系での元素の化学的挙動を把握する上で炭酸塩の溶解度が重要である。しかし、 $M_2(CO_3)_3$ と $MOHCO_3$ という化学形の炭酸塩が存在し、溶解度がそれぞれ異なる上、実験系の二酸化炭素濃度とpHの影響を受けやすく、正確な溶解度測定が困難という問題点がある。そこで、アメリカシウム(Ⅲ)と化学的性質の類似しているネオジムに関して、水酸化炭酸塩 $NdOHCO_3(cr)$ の合成及び同定法の検討、及び溶解度測定実験を行ったので、その結果を報告する。

〔試験方法〕

1. ネオジム水酸化炭酸塩の合成

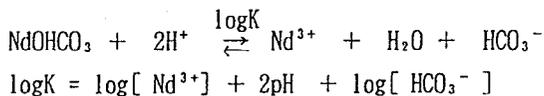
$NdOHCO_3(cr)$ 合成は次の三つの方法により行った。

- ①ネオジム炭酸塩固相変換法：pH, HCO_3^- 濃度を調整した $NaHCO_3$ 溶液中に $Nd_2(CO_3)_3 \cdot (2\sim3)H_2O(cr)$ を長期間浸漬することにより合成した。
- ②尿素加水分解法： Nd^{3+} 硝酸溶液に尿素を添加し、加熱による尿素の加水分解を利用して $NdOHCO_3(cr)$ を合成した。
- ③ $NaHCO_3$ 溶液滴下法：希薄 Nd^{3+} 硝酸溶液に $NaHCO_3$ 溶液を滴下し $NdOHCO_3(cr)$ を合成した。

それぞれの方法での生成物は、ろ過後、蒸留水で洗浄し、デシケーター中で乾燥した後XRDSにより結晶構造解析、SEMにより表面観察を行った。更に、結晶中の炭酸基、炭酸水素基、水酸基、結晶水の確認にTG-DTAによる示差熱重量分析を用いた。

2. $NdOHCO_3(cr)$ 溶解度測定

上記 $NaHCO_3$ 溶液滴下法で合成した $NdOHCO_3(cr)$ を用いて、pH 5~13に調整した0.1M- $NaClO_4$ 溶液に $NdOHCO_3(cr)$ 約20mg($10^{-4}mol$)を浸漬させ、再度pHを調整してから、3~90日間静置した。静置後、pHを測定し、分画分子量10000の限外ろ過フィルターでろ過した。ろ液中のネオジム濃度、総炭酸濃度はそれぞれICP-MS、全有機体分析計で測定した。ろ紙上の固相については、XRDで結晶構造解析を行った。炭酸塩の溶解度は下記の様に実験系の二酸化炭素濃度に依存するので、



二酸化炭素濃度を低く($P_{CO_2} \approx 1ppm$)抑えた雰囲気制御ボックス中で実験を行った。

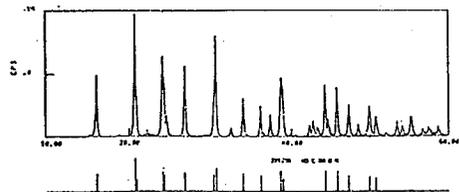


Fig. 1 XRD spectrum of $NdOHCO_3(cr)$ synthesized by adding $NaHCO_3$ solution



Fig. 2 Scanning electron micrograph of $NdOHCO_3(cr)$ synthesized by adding $NaHCO_3$ solution

液中のネオジウム濃度が溶解度未満の液と溶解度以上の液と二種類を用意し、前者を未飽和側、後者を過飽和側として実験を行った。これによってNdOHCO₃(cr) が液中に溶解する反応と液中のネオジウムイオンがNdOHCO₃(cr) として析出する反応を比較した。

実験系が固相-液相間で溶解平衡状態にあるかどうかは、浸漬期間中の液中のネオジウム濃度測定により、濃度の経時変化がなくなった時点をもって判断した。

〔結果〕

1. NdOHCO₃(cr) 合成試験

①②③の方法とも、NdOHCO₃(cr) の生成が確認された。それぞれの生成物を比較した結果、NaHCO₃溶液滴下法で合成したNdOHCO₃(cr) が最もXRD スペクトルがシャープで純粋な結晶であることが確認された。溶解度測定実験にはNaHCO₃溶液滴下法で合成したNdOHCO₃(cr) を用いることにした。Fig. 1 にNaHCO₃溶液滴下法で合成したNdOHCO₃(cr) のXRD スペクトルを、またFig. 2 に顕微鏡で観察した結晶の写真を示した。

2. NdOHCO₃(cr) 溶解度測定試験

二酸化炭素濃度約 1 ppm における未飽和側の溶解度測定試験の結果をFig. 3 に示した。横軸は浸漬後、固液分離前に測定したpH、縦軸は液中のネオジウム濃度である。図中にBattelle-PNLで得られたAmOHCO₃(s)の熱力学データ^{*1}をもとに地球化学計算コードPHRBEQE^{*2}により予測した溶解度を点線で示した。その結果、pH8 以下においてAmOHCO₃(s)と類似したpH増加に伴う溶解度の減少傾向がみられた。pH8 ~11では、測定下限のため両者の比較は困難であった。pH11 以上において異なる傾向がみられたが、これはNd₂(CO₃)₃の生成等が原因と考えられる。

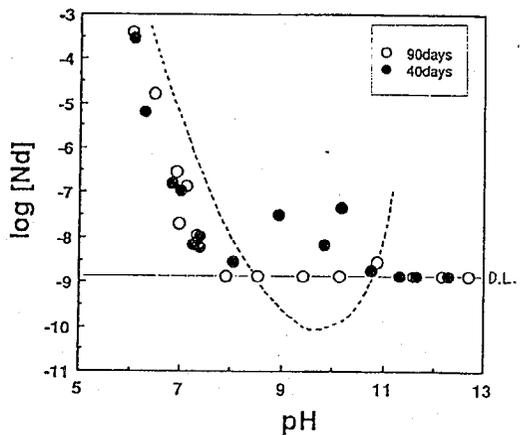


Fig. 3 pH dependence of NdOHCO₃(cr) solubility
●○ NdOHCO₃(cr) (experimental)
----- AmOHCO₃(s) (calculated)

Synthesis and Measurements of Solubility of Crystalline Neodymium Hydroxycarbonate
Sanae Shibutani, Hideki Yoshikawa, Mikazu Yui
Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

(Abstract) Thermodynamic data on trivalent lanthanide elements are good analogue for actinides(III). The stability of carbonate solid phase and its solubility of actinides are dependent on both pH and HCO₃⁻ concentration. In this respect, we studied the synthesis method and measurements of the solubility of NdOHCO₃(cr) under low concentration of CO₂ (Pco₂ ≈ 1ppm).

[Reference]

* 1 Felmy, A. R. Rai, D. Fulton, R. W. (1990), The Solubility of AmOHCO₃(cr) and the Aqueous Thermodynamics of the System Na⁺ -Am³⁺ -HCO⁻ -CO₃²⁻ -OH⁻ -H₂O
Radiochimica Acta 50, pp. 193-204

* 2 Parkhurst, D. L. Thorstenson, D. C. and Plummer, L. N. (1980), PHRBEQE-A Computer Program for Geochemical Calculations, U. S. Geological Survey, Water Resources Investigations, pp. 80-96.

2C03 混合溶媒（水/DMSO）中における Eu^{3+} と F^- および Cl^- との間の生成定数に関する研究

（静岡大学理、東北大学金研*） ○菅沼英夫、水野正樹、佐藤伊佐務*、
大森 巍

【緒言】 F^- と Cl^- は硬い塩基である。そして F^- のほうがより硬いために、一般的に硬い金属イオンと F^- との相互作用は Cl^- との間より大きいと考えられる。

硬いLewis酸である Eu^{3+} の水溶液中での EuF^{2+} および EuCl^{2+} の生成定数 (β_1) の文献の常用対数値はそれぞれ約3および約0である。これらの値から EuF^{2+} は内圏錯体を、一方、 EuCl^{2+} は外圏錯体（イオン対）を形成していると推定できる。

本研究は混合溶媒（水/DMSO）中の種々のDMSOのモル分率での EuF^{2+} および EuCl^{2+} の β_1 値を得ることを目的に行なった。さらに、実験により得た EuF^{2+} および EuCl^{2+} の生成定数とバルクのDMSOのモル分率変化に伴う Eu^{3+} 、 F^- および Cl^- の近傍（第一溶媒和圏）の溶媒和分子の組成とどのような関係が見られるかの知見を得ることも目的にした。

【実験】 生成定数は HDEHP-トルエンを用いる溶媒抽出法により求めた（第33回放射化学討論会講演予稿集）。

【結果および考察】《 F^- の場合》 求めた $\ln\beta_1$ の値が用いた混合溶媒のバルク中のDMSOのモル分率（表1A欄）とともに、表1C欄に示してある。

陰イオンと陽イオンが溶液中で内圏錯体を作るには（1）陰イオンが溶媒和分子をはずし、（2）その陰イオンが陽イオンの配位圏（第一溶媒和圏）の溶媒和分子の抵抗を克服して、溶媒和分子の一部を置換して配位すると考えられる。水溶液および混合溶媒溶液中の EuF^{2+} の生成に伴うギブズ自由エネルギーの変化の差は次式で表される。

$$(\Delta G_{\text{EuF}(\text{mix})} - \Delta G_{\text{EuF}(\text{H}_2\text{O})}) = RT \ln \{ \beta_1(\text{H}_2\text{O}) / \beta_1(\text{mix}) \} = -\Delta G(\text{F}^-)_{\text{tr}} + \Delta g \quad (1)$$

$$\text{ここで、} -\Delta G(\text{F}^-)_{\text{tr}} = -(\Delta G_{\text{F}^{\text{sol}}(\text{H}_2\text{O})} - \Delta G_{\text{F}^{\text{sol}}(\text{mix})}),$$

$$\Delta g = \Delta g(\text{mix}) - \Delta g(\text{H}_2\text{O}),$$

$$\Delta g(\text{mix}) = (\Delta G_{\text{EuF}^{\text{sol}}(\text{mix})} - \Delta G_{\text{Eu}^{\text{sol}}(\text{mix})}),$$

$$\Delta g(\text{H}_2\text{O}) = (\Delta G_{\text{EuF}^{\text{sol}}(\text{H}_2\text{O})} - \Delta G_{\text{Eu}^{\text{sol}}(\text{H}_2\text{O})}) \text{ である。}$$

$-\Delta G(\text{F}^-)_{\text{tr}}$ は混合溶媒溶液と水溶液中における F^- の回りの溶媒和分子をはずすエネルギーの差を示す。 $\Delta G(\text{F}^-)_{\text{tr}}/RT$ の値は文献値を用い表1D欄に示してある。 $\Delta g(\text{mix})$ と $\Delta g(\text{H}_2\text{O})$ は混合溶媒溶液と水溶液中における EuF^{2+} と Eu^{3+} は溶媒和エネルギーの差を示すとともに F^- の置換に抗するエネルギーをも意味し、そして Δg はその差を表す。

(1)式により算出した Δg の値が表1E欄に示してある。この Δg の値は Eu^{3+} の第一溶媒

すがぬま ひでお、 みずの まさき、 さとう いさむ、 おおもり たかし

和圈の溶媒和数と溶媒組成を考慮した水溶液と混合溶媒溶液中における算出された1溶媒和分子当りの静電溶媒和エネルギー (Latimer 等の式に基づいて) の差と極めて良い一致を示した。

《Cl⁻ の場合》 得られた外圈錯体 (solvent-separated ion-pair) のβ₁値が溶液中のDMSOのモル分率とともに図1に示してある。この結果からEu³⁺ とCl⁻の間には2個以上の溶媒分子が存在していると考えられる。

【結び】 本研究の結果、水/DMSO系においてDMSOのモル分率変化させた時の内圈錯体および外圈錯体の生成定数の変動に溶媒和分子が重要な役割していることを示すことができた。

Table 1 The dependence of (B) the mole fraction of DMSO in the first solvation sphere of Eu³⁺, (C) ln β₁(H₂O) and ln β₁(mix),* (D) ΔG_{tr}(F)/RT at 298.15 K, and (E) {-ln β₁(mix) + ln β₁(H₂O) + ΔG_{tr}(F)/RT} at 298.15 K on (A) the mole fraction of DMSO in bulk solution of mixed (H₂O + DMSO) solvents.

A	B	C	D	E
0.000	0.000	8.01±0.06	0.00	0.00
0.007	0.015	8.11±0.09	0.29	0.19
0.020	0.051	8.31±0.04	0.78	0.48
0.040	0.105	8.56±0.05	1.52	0.97
0.055	0.147	8.62±0.05	2.10	1.49
0.072	0.192	8.88±0.04	2.73	1.87
0.102	0.270	8.99±0.02	3.85	2.87
0.132	0.345	9.23±0.11	4.96	3.75
0.157	0.402	9.37±0.11	5.85	4.49
0.184	0.462	9.44±0.10	6.83	5.41
0.247	0.585	9.76±0.14	9.12	7.38

* The value of 8.01±0.06 is ln β₁(H₂O) and the others mean ln β₁(mix).

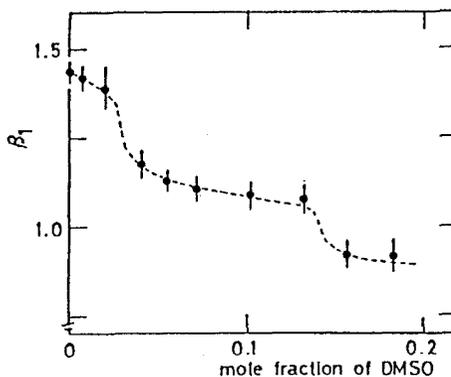


Fig. 1. Stability constant (β₁) vs. mole fraction of DMSO in bulk solution.

STUDIES ON THE STABILITY CONSTANTS BETWEEN Eu³⁺ AND F⁻ OR Cl⁻ IN H₂O/DMSO SOLVENT
Hideo SUGANUMA, Masaki MIZUNO, Takashi OMORI, Faculty of Science, Shizuoka University
Isamu SATOH, Institute for Materials Research, Tohoku University

The stability constants for the formation of EuF²⁺ and EuCl²⁺ were determined in H₂O/DMSO solvent mixtures using the solvent extraction technique. The value (β₁) of EuF²⁺ increases with an increase in the mole fraction of DMSO, whereas the β₁ of EuCl²⁺ decreases. The variation of β₁ of EuF²⁺ can be explained by (1) the transfer Gibbs' free energy of F⁻ and (2) the mean resistance energy against the replacement of a solvated molecule in the first sphere of Eu³⁺ by one F⁻. The variation of β₁ of EuCl²⁺ is mainly dependent on the composition of solvated molecules between Eu³⁺ and Cl⁻.

(東大理・原研東海) ○高橋嘉夫・葉袋佳孝・目黒義弘・
豊田 栄・富永 健

(緒言)環境でのアクチノイドの挙動を把握するには、環境中の諸物質とアクチノイドとの相互作用に関する知見を集積する必要がある、これは放射性廃棄物の処理の面からも重要である。近年、環境中の有機物との錯形成がアクチノイドの挙動に影響を与える可能性が指摘されている。本研究では、土壌などに含まれる無定形の有機高分子の一種であるフミン酸についてアメリシウム(III)およびユーロピウム(III)との錯体のみかけの生成定数を溶媒抽出により測定し、pHおよびイオン強度Iに対する依存性を検討した。環境ではpHやIに相当な広がりがあり例えば陸水と海水ではpHがそれぞれ6~7と8、Iが0.01以下と0.7程度である、このため、実験室系のデータを実際の系に適用するには、それらの依存性を詳細に検討する必要がある。(実験)乾燥重量約250gの多湿黒ボク土(栃木県)について、塩基による溶解・酸によるフミン酸の沈殿生成の操作を繰り返す、さらに精製処理を加えてフミン酸 8.3g (灰分 1%)を単離した。フミン酸のプロトン交換容量・酸解離度のpH依存性はpH滴定により求めた。

溶媒抽出における分配係数のフミン酸濃度依存性からアメリシウム(III)・ユーロピウム(III)-フミン酸錯体の生成定数を各系について求めた。pHが約3.9、4.8、5.6 (I=0.1)の3点、Iが0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1.0 (pH=約4.8)の6点で生成定数を測定した。Iは錯形成に無関係な中性塩NaClO₄の添加量で調整した。溶媒抽出には²⁴¹Am・¹⁵²Euトレーサー溶液(0.001N HClO₄)をそれぞれ用い、抽出相はジエチルヘキシルリン酸(DEHP)トルエン溶液とした。分配係数は放射線測定で得られた各相の放射能から求めた。水相については溶媒抽出後にpHの測定とフミン酸の定量(吸光度法による)を行なった。また、アメリシウム(III)・ユーロピウム(III)の加水分解が無視しうるpHの低い領域で溶媒抽出を行ない、分配係数のpH依存性やDEHP濃度依存性からDEHPの抽出定数を求めた。なおフミン酸の解離度のpH依存性およびDEHPの抽出定数は、各イオン強度ごとに求める必要があった。

(結果・考察) pH滴定曲線より得られたプロトン交換容量は、7.1meq/g、解離度(α)=0.5でのpKaはI=0.02、0.1、1.0でそれぞれ4.7、4.1、3.5であった。pKaは α の増加と共に増大するが、これはプロトン解離による高分子電解質1分子での負電荷数の増大により新たなプロトン解離が起こりにくくなるとして説明される(高分子電解質効果)。またイオン強度の増加は、高分子イオン表面電場の遮蔽により、pKaを減少させる効果を持つ。

アメリシウム(III)・ユーロピウム(III)の分配係数のpHおよびDEHP濃度依存性は、DEHPの抽出機構から予測されるとおりであり、I=0.02~1.0では抽出定数は減少の傾向を示した。

大部分の系では、分配係数の逆数はフミン酸濃度に対して二次関数として増加した。これは、金属とフミン酸の1:1および1:2錯体の生成を示唆していると解釈される。得られた生成定数の対数($\log \beta_i$)のpHおよびイオン強度依存性を図1、図2に示す。なお二次関数として解析できなかった系は、フミン酸濃度の低い領域での1:1錯体のみの生成を仮定して、 $\log \beta_1$ を求めた。 $\log \beta_1$ 、 $\log \beta_2$ は、pHの増加とともに増大し、Iの増加に対しては減少した。これらの依存性はpKaの場合と同様に、高分子電解質効果および高分子イオン表面電場の遮蔽効果により説明される。ただし、Iの大きな領域ではこの遮蔽の効果による値の減少は小さくなっている。

たかはしよしお・みないよしたか・めぐろよしひろ・とよださかえ・とみながたけし

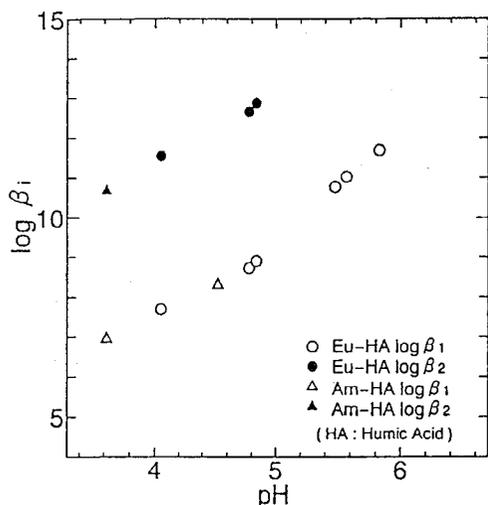


Fig.1 pH dependence of formation constants of Eu(III) and Am(III) humates (I=0.1)

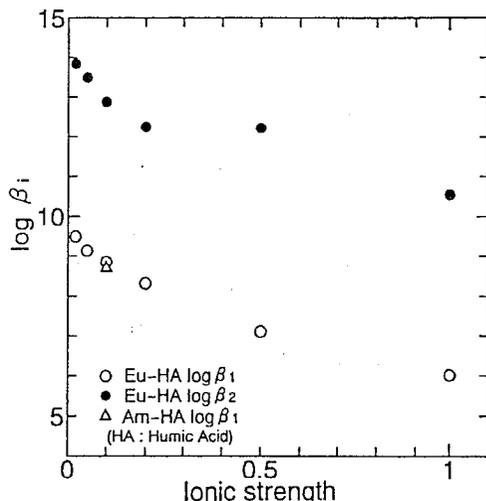


Fig.2 Ionic strength dependence of formation constants of Eu(III) and Am(III) humates (pH=4.8)

得られた生成定数の依存性から、加水分解などの影響により生成定数を実験的に求め難い陸水・海水の系での値を推定した。 $\log \beta_1$ がpHの一次式で、その傾きの大きさが全てのIで一定と仮定した。ユウロピウム(III)の生成定数の依存性についての結果を海水(pH=8, I=0.7)と陸水(pH=6~7, I=0.02)の系に補外すると、海水では $\log \beta_1=14.0$, $\log \beta_2=16.7$, 陸水についてはpH=6では $\log \beta_1=12.3$, $\log \beta_2=15.8$, pH=7では $\log \beta_1=14.6$, $\log \beta_2=17.4$ となった。アメリカウム(III)とフミン酸との生成定数はユウロピウム(III)の場合とほぼ等しく、3価アクチノイドについても同様の生成定数が期待される。このように、pHとイオン強度はアクチノイドの挙動に対するフミン酸の影響を評価する上で、重要なパラメーターであることが示された。本研究の一部は大学-原研プロジェクト共同研究により実施された。

IONIC STRENGTH AND pH DEPENDENCE OF FORMATION CONSTANTS OF AMERICIUM(III)- AND EUROPIUM(III)- HUMATES

Yoshio TAKAHASHI, Yoshitaka MINAI, Yoshihiro MEGURO*, Sakae TOYODA and Takeshi TOMINAGA

Faculty of science, University of Tokyo

*Japan Atomic Energy Research Institute

ABSTRACT

Formation constants of Eu(III) and Am(III) complexes with humic acid extracted from paddy soil were determined using solvent extraction system at various pH and I. Formation constants of Eu(III) and Am(III) increased with pH increment and I decrement. Based on pH and I dependences, formation constants in environmental conditions were estimated: e.g., $\log \beta_1=14.6$ and $\log \beta_2=17.4$ in fresh water (pH=7, I=0.02) and $\log \beta_1=14.0$ and $\log \beta_2=16.7$ in sea water (pH=8, I=0.7).

[緒言]

テクネチウム-99はその半減期が長いために、一旦環境に放出されると将来的にその蓄積が懸念されている放射性核種のひとつである。化学的には過テクネチウム酸として安定に存在し水圏を移動しやすいほか、還元性雰囲気下においては低酸化数のテクネチウムにもなると言われている。一方、天然には無定形有機ポリ酸であるフミン酸等が広く存在し、多くの金属イオンの挙動に影響を与えることが知られている。そこで今回、テクネチウムとフミン酸の反応について実験を行い、還元形テクネチウムとの錯形成について新しい知見を得たのでその結果について報告する。

[実験]

テクネチウム-99はNENから過テクネチウム酸アンモニウムとして購入したものをを用いた。また、フミン酸はドイツ・ゴアレーベンの地下水から採取し、繰り返し精製したもの (Gohy-573 HA) を使用した。まず (1) 過テクネチウム酸に過剰量のフミン酸溶液を加え、pH を4に調整した後、長期間放置して吸収スペクトルの変化を観察した。また、(2) 過テクネチウム酸の濃度をほぼ一定 (10^{-4} M) とし、フミン酸濃度をいくつか変化させ、還元剤として Sn(II) を添加した (pH 4)。この場合、Sn(II) 添加直後に茶褐色沈殿の生成が認められたため、遠心分離し、上澄み中のテクネチウム濃度を液体シンチレーションカウンターによって測定した。また溶液の一部をゲルクロマトグラフィカラム (Sephadex G-15) にかき、その溶存状態も調べた。

[結果と考察]

まず、過テクネチウム酸とフミン酸の混合溶液を1箇月半程度放置しその吸収スペクトルを測定したがほとんど変化は見いだされなかった。すなわち空気中においては過テクネチウム酸はフミン酸によって還元されず、安定に存在することを示している。過テクネチウム酸とフミン酸の混合溶液に Sn(II) を添加すると直ちに茶褐色沈殿を生じ、溶液中のテクネチウム濃度は Sn(II) の添加量に応じて激減していく様子が観察された (Fig.1)。また、上澄みの一部をゲルクロマトグラフィにより調べたところ、数%のテクネチウムがフミン酸溶出部に検出され、還元されたテクネチウムとフミン酸が錯形成していることが見いだされた。またこの溶液の pH を徐々に上げ放置すると沈殿が溶け出し、その溶液中には数%程度テクネチウム-フミン酸錯体が存在していることが分かった。フミン酸が存在しないときでも、過テクネチウム酸に Sn(II) を加えると黒色の二酸化物沈殿を定量的に生じるが、同様な pH 変化に対する化学的挙動は異なり、フミン酸

せきねつとむ、わたなべあきら、よしはらけんじ、キム

存在下において生じた沈殿とは区別されることが分かる。この pH 変化に対して溶け出したテクネチウム量 (Tc-HA 錯体) を、添加した Sn(II) 量に対してプロットすると Fig.2 のようになる。添加した Sn(II) に対して Tc-HA 錯体生成量はほぼ直線的に増加するのが見られ、その勾配は約 0.5 となった。すなわち、テクネチウムが III 価まで還元され錯形成していることを示している。一般に、多価正イオンとフミン酸の反応時にはその濃度が高い場合には沈殿を形成することが知られており今回のテクネチウムの場合にもそれが観察されたことになる。また、還元剤として使用した Sn(II) 自身もフミン酸と反応して沈殿を生じることが予備実験から確認されたが、Fig.2 に示すように、ほぼ定量的にテクネチウムを還元し引き続きテクネチウムが反応していることから、テクネチウムとフミン酸の錯形成定数がかなり大きな値を持つことが示唆される。

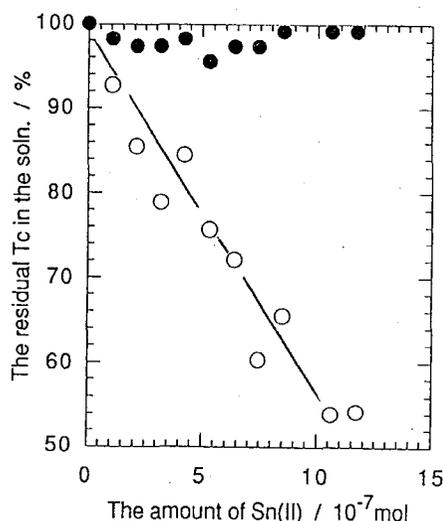


Fig.1. The residual Tc percentage in the solution against the amount of Sn(II).

(○: pH 4, ●: pH was changed to 11).

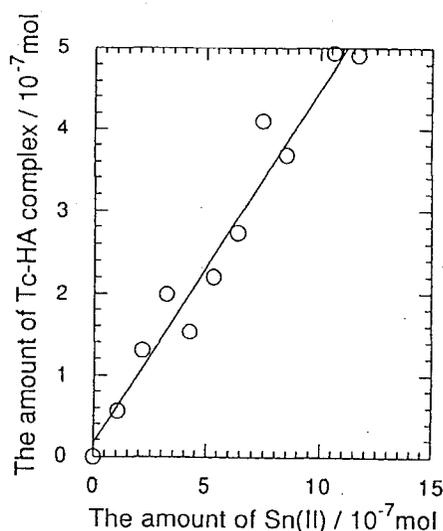


Fig.2. The amount of Tc-HA complex vs. the amount of Sn(II) added.

COMPLEXATION OF Tc WITH HUMIC ACID

Tsutomu SEKINE, Akira WATANABE, Kenji YOSHIHARA, Faculty of Science, Tohoku University

J.I.KIM, Technical University of Munich

Complexation of Tc with well characterized humic acid was studied. An absorption spectrum of a solution of pertechnetate and humic acid was not remarkably changed for several months. On addition of Sn(II) as a reductant, it was observed that Tc-HA complex simultaneously produced and precipitated at pH 4. The Tc-HA precipitate was redissolved with increasing pH and decomposed to pertechnetate. The stoichiometric analysis of Tc-HA amount and that of added Sn(II) suggests the formation of Tc-HA complex as a valency state of Tc(III).

(東大理・原研東海*) ○薬袋佳孝・桑原孔一朗・
目黒義弘*・富永 健

1. 土壌・堆積物・陸水・海水などに存在するフミン酸などの有機物は、錯生成などの相互作用によって、環境でのランタノイドやアクチノイドの挙動に影響を与える可能性がある。我々はユウロピウム(Ⅲ)およびアメリシウム(Ⅲ)のフミン酸錯体のみかけの生成定数を求め、環境でのランタノイドやアクチノイドの溶存状態の推定にはフミン酸錯体の生成を考慮する必要があることを報告してきた。特に、分子量や pH に対して生成定数が依存して変化することは興味深い結果であった。この生成定数の依存性はフミン酸を高分子電解質と考えることにより説明しようが、分子量別の分画で官能基の組成が異なるため、この違いが生成定数の変化に影響を及ぼしている可能性も考慮する必要がある。そこで、官能基として直鎖の高分子骨格に結合したカルボキシル基のみを持つポリアクリル酸に着目し、分子量や pH に対する生成定数の依存性について検討することとした。また、この高分子酸の単量体および二量体に相当するプロピオン酸ならびに2-メチルグルタン酸についても同様の検討を加えた。これらの結果については昨年度の放射化学討論会でも報告したが、その後フミン酸で得られた結果との比較やデータ解析の方法などについても考察を加えたのでこれに関しても報告する。

2. ポリアクリル酸のプロトン交換容量およびpKaは窒素雰囲気下で支持電解質を0.1M 過塩素酸ナトリウムとしてpH滴定により求めた。トレーサーを用いての溶媒抽出ならびにpH滴定により生成定数を求めた。

(i) 溶媒抽出 抽出相に0.05-0.7mMのジ(2-エチルヘキシル)リン酸(DEHP)トルエン溶液を用いた。水相(支持電解質:0.1M過塩素酸ナトリウム)のポリアクリル酸などのカルボキシル基濃度は0-28meq/lの範囲とした。pH緩衝のために3-クロロプロピオン酸(pH 3.4)、酢酸(pH 4.6)、塩酸ヒドロキシルアミン(pH 5.2)を加えた。¹⁵²Euトレーサーを加えて溶媒抽出を行ない、NaI(Tl)検出器で各相のγ線を測定して分配係数を求めた。分配係数のカルボキシル基濃度に対する依存性から生成定数を求めた。

(ii) pH滴定 ユウロピウム濃度0.5~7mM、支持電解質濃度0.1(過塩素酸ナトリウム)、カルボキシル基濃度14meq/lのポリアクリル酸などの溶液を水酸化ナトリウム溶液で滴定した。滴定曲線をBjjerum法で解析して生成定数を求めた。

3. (i) 酸解離定数 カルボキシル基間の相互作用がないことを仮定して、ポリアクリル酸の滴定曲線を一塩基酸として解析した。Henderson-HasselbachプロットにはみかけのpKaの酸解離度(α)に対応した変化が明瞭にみられ、これは高分子電解質の酸解離特性を反映しているものと考えられる。このpKaの α に対する依存性には分子量による相違もみとめられた。この結果はプロトンに対する親和性がpHおよび分子量(分子サイズ)によって変化することを示唆するものとみられる。

みないよしたか・くわはらこういちろう・めぐろよしひろ・とみながたけし

(ii) 溶媒抽出によるトレーサー濃度での生成定数 分配係数の逆数は解離カルボキシル基濃度に対してほぼ一次関数の形で増加した。実験したpHでのDEHPの抽出能を考慮してみかけの1次の生成定数 K_1 を求めた。 $\log K_1$ として平均分子量250000のポリアクリル酸で3.9 (pH 3.40), 6.0 (pH 4.64), 7.1 (pH 5.22)、平均分子量2000では3.8 (pH 3.44), 5.5 (pH 4.65), 6.2 (pH 4.98)などの値を得た。1次の生成定数しか得られなかった点は、ポリマレイン酸やフミン酸でアメリシウム(III)やユウロピウム(III)についてさらに高次の生成定数が似た実験条件で求められていることを考慮すると興味深い。ポリマレイン酸ではポリアクリル酸と異なりカルボキシル基が隣接しているが、このようなサイトがフミン酸のユウロピウムに対する結合サイトとなっている可能性がある。

ポリアクリル酸の生成定数にはpHに対する依存性がみられ、これは酸解離に伴うポリアクリル酸の表面電荷の増加に対応するものとみられる。トレーサー濃度ではポリアクリル酸1分子に対して結合するユウロピウムは1であり、pHによる表面電荷の変化が生成定数に直接影響していると考えられる。フミン酸についても同様のpHに対する依存性が得られており、フミン酸の場合についても高分子電解質としての性質がトレーサー濃度での錯生成に反映されているものとみられる。

平均分子量が大きく異なるポリアクリル酸について生成定数を比較すると、分子サイズも生成定数に影響を与える要因であることが指摘される。低pH(3.4)では平均分子量にかかわらず生成定数はほぼ同一であるが、pHが高くなるにつれて分子量の大きいポリアクリル酸でより高い生成定数を示す傾向がみられた。このような分子量ならびにpHに対する依存性は酸解離度や分子サイズによる一分子当りの荷電数の違いを反映しているものと考えられる。フミン酸については分子量の異なる分画で測定した生成定数を報告したが、この場合についても分子サイズの大きい分画で生成定数が大きくなる傾向がみられている。しかし、この相違の度合いはポリアクリル酸の場合と必ずしも一致せず、官能基の組成の分画による違いも生成定数の相違に反映されていることを示唆する。

(iii) pH滴定による生成定数 平均分子量250000のポリアクリル酸では滴定によりゲル状の沈澱が生成したが、この寄与を補正して3次までの生成定数を得た。 $\log K_1$ は分子サイズの大きいポリアクリル酸で僅かに大きな値を示したが、この相違が有意なものであるかについてはさらに検討が必要である。平均配位数のユウロピウム濃度に対する依存性から、得られた高次の生成定数は1分子中の複数のカルボキシル基との錯生成を示していると考えられる。

DEPENDENCE OF FORMATION CONSTANT OF EUROPIUM(III)-POLYACRYLATE ON MOLECULAR WEIGHT AND pH

Yoshitaka MINAI, Koichiro KUWAHARA, Yoshihiro MEGURO,* and Takeshi TOMINAGA
Department of Chemistry, University of Tokyo and Tokai Research Establishment,
Japan Atomic Energy Research Institute*

Apparent formation constants of europium(III)polyacrylate were determined by means of solvent extraction (using tracer) and pH titration. The formation constants and their dependences on pH and molecular weight of polyacrylic acid were compared with the counterparts for humic acids.

(静大理) ○川崎幹生, 大森 巍, 長谷川圀彦

【はじめに】

現在環境中のテクネチウムの分析, 放射性廃液からのテクネチウムの分離, 回収が問題となっているが, いずれもテクネチウムの濃縮過程が含まれている。最も安定な化学形である過テクネチウム酸イオンは陰イオン交換樹脂へ強く吸着することが知られている。そのため吸着した過テクネチウム酸イオンを溶離するには困難が伴う。本研究ではテクネチウムの濃縮及び回収を効果的に行なうための知見を得るために, 酸, アルカリ溶液中に含まれる過テクネチウム酸イオンの陰イオン交換樹脂への吸着挙動について分配を支配するパラメーターを系統的に求めた。

昨年の本討論会, 第63春期年会において我々は, 硝酸, 過塩素酸, 塩酸, 水酸化ナトリウム溶液からの過テクネチウム酸イオンの陰イオン交換樹脂への吸着挙動について発表した。今回はこれらの溶液系においてさらに温度の領域を広げ実験しその結果について検討する。

【実験】

^{99}Tc は過テクネチウム酸アンモニウム溶液として入手したものをペーパークロマトグラフィによって化学形を確認し使用した。その他の試薬は特級品をそのまま用いた。試料溶液は所定濃度の酸およびアルカリ溶液に過テクネチウム酸溶液 ($1.48 \times 10^{-9} \sim 1.14 \times 10^{-5}$ mol/l) を加え調製した。酸溶液はイオン強度が 2.0 となるようにその溶液のナトリウム塩を加えた。この溶液より 10ml を三角フラスコに取り出し, 所定の前処理をした陰イオン交換樹脂 (Dowex1-X8, 200-400mesh) の一定量を加え, 一定温度で一時間以上振とうした。振とう後の溶液の一定量を取り出して放射能を液体シンチレーションカウンターにより測定し, 標準溶液の放射能と比較することにより分配パラメーターを求めた。

【結果と考察】

過テクネチウム酸イオンは溶液中で陰イオン交換樹脂との間に式(1)の平衡が成りたっている。



式(1)より選択係数 K を求めると

$$K = \frac{[\text{RTcO}_4][\text{X}^-]}{[\text{TcO}_4^-][\text{RX}]} \quad (2)$$

ここで, $[\text{X}]_{\text{total}} \gg [\text{Tc}]_{\text{total}}$ のような実験条件下では,

$$K_{d0} = \frac{[\text{RTcO}_4]}{[\text{TcO}_4^-]} \quad (3)$$

と導くことができ, この K_{d0} を分配係数とすることができる。

かわさきみきお, おおもりたかし, はせがわくにひこ

過テクネチウム酸の解離平衡

$$K_a = [H^+][TcO_4^-]/[HTcO_4] \quad (4)$$

を考慮すると、過テクネチウム酸の分配比は

$$K_d = K_{d0}/(1+([H^+]/K_a)) \quad (5)$$

と書くことができる。また、式(2)にそれぞれの重量モル濃度を入れ計算することにより重量モル濃度選択係数 K_m を得ることができる。それらの結果を表1, 表2示した。それぞれの溶液についての過テクネチウム酸イオンの分配比は $OH^- > Cl^- > NO_3^- > ClO_4^-$ という結果が得られた。

Table 1. Distribution ratio K_d

	HClO ₄	HNO ₃	HCl	NaOH
20 °C	3.1	8.2×10	1.5×10 ³	4.7×10 ⁴
30 °C	2.9	7.2×10	1.1×10 ³	4.3×10 ⁴
40 °C	1.7	5.9×10	0.7×10 ³	
50 °C		5.1×10	0.6×10 ³	

Ionic strength = 2.0

Table 2. Molality selective coefficient K_m

	HClO ₄	HNO ₃	HCl	NaOH
20 °C	0.38	0.80	0.98	0.99
30 °C	0.36	0.77	0.96	0.99
40 °C	0.34	0.74	0.95	
50 °C		0.71	0.92	

Ionic strength = 2.0 : ion-exchange capacity = 3.3 meq/g

ADSORPTION BEHAVIOR OF PERTECHNETATE ON ANION EXCHANGE RESIN

Mikio KAWASAKI, Takashi OMORI, Kunihiko HASEGAWA, Faculty of Science, Shizuoka University

Recently, the analysis of technetium in the environment and the recovery of technetium for radioactive waste are accepted as important problems and both processes include preconcentration of technetium. In this work, in order to obtain the adsorption parameters, which are required in the preconcentration processes of technetium, adsorption behavior of pertechnetate on the anion exchange resin from various acid and alkaline solutions were examined.

(静岡大理・東北大理*) ○鈴木康之, 田所瑞穂*, 吉原賢二*, 菅沼英夫,
大森 巍

1. 緒言

テクネチウムの化学は、放射性薬品としてテクネチウム標識化合物が大量に使用されるようになってくるとともに、基礎化学の分野においても興味をもたれている。また環境中のテクネチウムの挙動に関しても注目されている。最も安定な化学形である過テクネチウム酸イオンは、テクネチウム錯体の塩基加水分解によっても容易に調製することができる。過テクネチウム酸イオンが陰イオン交換法によりカラムに強く吸着することを利用してのテクネチウムの分離濃縮法に関する研究も進められているが、これに関連して最も効果的な溶離剤である過塩素酸溶液からの過テクネチウム酸の TBP による抽出機構についてこれまで検討してきた(第34回放射化学討論会)。今回は過塩素酸の分配平衡機構を考慮にいれて、過テクネチウム酸の抽出機構の詳細な検討を加えた。

2. 実験

⁹⁹Tc は過テクネチウム酸イオンのアンモニア溶液として入手したものをそのまま用いた。その他の試薬は特級品をそのまま用いた。

過テクネチウム酸の分配比(過テクネチウム酸の有機相中における濃度と水相中における濃度との比と定義する)は、所定濃度の TBP-シクロヘキサン溶液に過テクネチウム酸を抽出した後、種々の濃度の過塩素酸溶液で逆抽出することによって求めた。25.0±0.5°C に調節した恒温槽中で両相を1時間振り混ぜた後、両相から一定量とりだし、液体シンチレーションカウンターで放射能を測定して分配比を求めた。過塩素酸の分配比は平衡後の両相の過塩素酸濃度を中和滴定により決定して求めた。過テクネチウム酸および過塩素酸ともに十分平衡に達していることを予め確かめた。

3. 結果および考察

過テクネチウム酸の分配比 D は、分配平衡

$$K_T = [\text{HTcO}_4(\text{TBP})_m]_o / ([\text{HTcO}_4]_a [\text{TBP}]_o^m) \quad (1)$$

および解離平衡

$$K_a = [\text{H}^+]_a [\text{TcO}_4^-]_a / [\text{HTcO}_4]_a \quad (2)$$

を考慮すれば、次のように導かれる。

$$D = K_T [\text{TBP}]_o^m [\text{H}^+]_a / ([\text{H}^+]_a + K_a) \quad (3)$$

ここで添字 a および o はそれぞれ水相および有機相を表す。なお $[\text{TBP}]_o$ は有機相中で過塩素酸と会合していない TBP の平衡濃度を意味し、過塩素酸の分配平衡

$$K_C = [\text{HClO}_4(\text{TBP})_n]_o / ([\text{H}^+]_a [\text{ClO}_4^-]_a [\text{TBP}]_o^n) \quad (4)$$

を解析することによって求められる。過塩素酸の有機相中の平衡濃度を水相中の平衡濃度に対してプロットしたのが図1である。式(4)において実験値と最も合うように K_C と n を求め、それぞれ次のような値が得られた。

$$n = 2 \text{ および } K_C = 0.26 \pm 0.03$$

すずきやすゆき, たどころみずほ, よしはらけんじ, すがぬまひでお, おおもりたかし

なお本実験ではイオン強度を一定に保つことが困難であるため、過塩素酸に関しては平均活量を求め、テクネチウムおよび有機相に存在する化学種については活量係数は1であると仮定した。図1にこれらの値を用いて式(4)によって計算した結果が実線で示されている。過塩素酸の分配平衡機構をもとに式(3)における $[TBP]_0$ を求めることができる。式(3)を変形して、式(5)を導いた。

$$\log Y = \log \{D (K_a + [H^+]_a) / [H^+]_a\} = \log K_T + m \log [TBP]_0 \quad (5)$$

$\log Y$ を $\log [TBP]_0$ に対してプロットしたのが図2である。この結果からTBP濃度の低いところでは $m = 3$ であるが、TBPの濃度が増加するにつれて $m = 4$ として過テクネチウム酸は抽出される。したがって過塩素酸および過テクネチウム酸の分配平衡はそれぞれ



のように表されることが分かった。

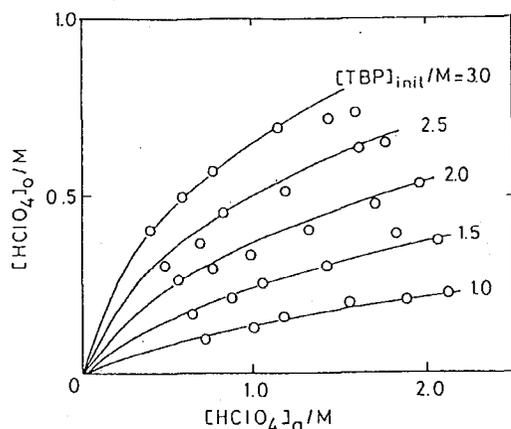


Fig. 1. $[HClO_4]_0$ vs. $[HClO_4]_a$
Diluent: cyclohexane
Solid curves were calculated
by Eq.(4)

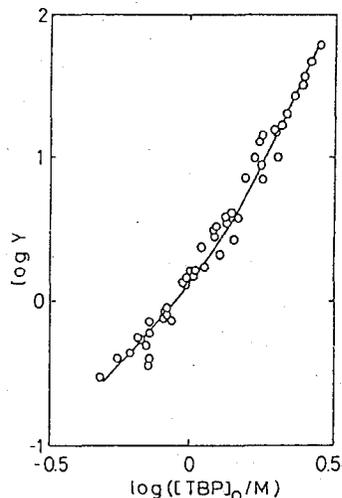
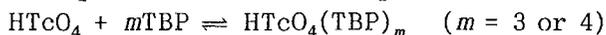


Fig. 2. $\log Y$ vs. $[TBP]_0$
Diluent: cyclohexane

MECHANISM OF THE SOLVENT EXTRACTION OF PERTECHNETIC ACID WITH TBP FROM PERCHLORIC ACID SOLUTIONS

Yasuyuki SUZUKI, Mizuho TADOKORO*, Kenji YOSHIHARA*, Hideo SUGANUMA, and Takashi Omori, Faculty of Science, Shizuoka University, *Faculty of Science, Tohoku University

In order to establish the mechanism of the solvent extraction of pertechnetetic acid with TBP from perchloric acid solutions, the distribution ratios of pertechnetetic acid and perchloric acid were determined using cyclohexane as an organic diluent. On the basis of analysis of the distribution curves, the extraction equilibria for pertechnetetic acid and perchloric acid can be expressed as follows:



(阪大理) ○矢野大作、高橋成人、民谷由紀子、馬場 宏

【はじめに】 ヨウ素の有機相-水相間の分配比(D)は、ヨウ素濃度が約 $10^{-5}M$ 以下の領域で計算値よりかなり低い値となることが知られている¹⁾。このような挙動は気相-水相間の分配においても見られ²⁾、低濃度ヨウ素の溶液中における溶存状態の特異性として興味を持たれている。一方、ヨウ素と同じハロゲン族に属するアスタチンには短寿命同位体しか存在せず($t_{1/2}<8h$)、実験に使用できるアスタチンの原子数は約 10^{13} 個 ($10^{-11}mol$ 程度)と極微量であり、その抽出挙動においてヨウ素同様にマクロ量と異なった振る舞いをする事が予想される。

我々は、まず初めに ^{131}I ($t_{1/2}=8d$)をトレーサーとして、ヨウ素について $10^{-3}M$ からキャリアフリーまでの幅広い濃度範囲にわたり分配比を調べた。さらに、有機相に抽出されたヨウ素について、ラジオガスクロマトグラフ装置(RGC)を用い化学種の分析を行いその化学形を調べ、抽出挙動に関する知見を得た。またアスタチンについても同様の実験を行い、ヨウ素の実験結果と比較することでアスタチンの化学的性質に関する知見を得ることを試みた。

【実験】 (試料) ^{131}I は日本アイソトープ協会より購入した $Na^{131}I$ (キャリアフリー)を、 $0.2M OH^-/1mM SO_3^{2-}$ 溶液に溶解、 $^{131}I^-$ 溶液としたものを使用した。また、これとは別にヨウ素キャリアーとして種々の濃度に調製した I^- 溶液を準備した。アスタチンは、阪大理附属原子核実験施設のサイクロトロンにて、 $^{209}Bi(^3He, xn)^{212-x}At$ ($x=2, 3$)反応により製造した。照射後のビスマスターゲットを $1.4M HNO_3$ に溶解し、アスタチンを四塩化炭素に抽出後、 $0.2M OH^-$ 溶液に逆抽出した。 $^{131}I^-$ 、 At^- の各溶液の濃度は、それぞれ一定量を Ag 箔上に滴下し乾燥させた後、 Ge 半導体検出器による γ 線スペクトロメトリーにより決定した。 $^{131}I^-$ 溶液は約 $10^{-12}M$ 、 At^- 溶液は約 $10^{-14}M$ であった。

(溶媒抽出) 1) $^{131}I^-$ のみ、2) $^{131}I^-$ +ヨウ素キャリアー、3) At^- のみ、4) At^- +ヨウ素キャリアーの各試料に $1.4M HNO_3/0.1M H_2O_2$ 溶液を加え酸化した後、二硫化炭素 $2ml$ への抽出を行った。遠心分離後、各相を $1cm^3$ ずつピペットで取り出し、それぞれの放射能を NaI (TI)シンチレーションカウンターで測定しD値を求めた。さらに抽出後の有機相についてはRGC分析を行い、溶媒中に存在する化学形を調べた。

【結果と考察】 ヨウ素及びアスタチンの硝酸溶液-二硫化炭素間のD値と初期ハロゲン濃度(酸化前の陰イオン濃度)の関係をFig.1に示す。三角印の点はキャリアフリー状態のサンプルについて実験を行った結果であるが、試薬中に不純物として含まれるハロゲン濃度が最大 $10^{-7}M$ であることを考慮に入れプロットしてある。ヨウ素・アスタチンともにD値は初期ハロゲン濃度に依存しており、特にヨウ素は $10^{-5}M$ 付近を境に大きく変化することが分かる。

また $10^{-5}M$ 前後の点、a) $^{131}I^-$ +ヨウ素キャリアー($[I^-]_{init}=10^{-3}M$)、b) $^{131}I^-$ のみの

やのだいさく、たかはしなると、たみやゆきこ、ばばひろし

各サンプルについて溶媒抽出後、その有機相をRGC分析した結果が Fig.2である。

マクロ量 (a) とキャリアフリー (b) のピーク位置はかなり違っており、このことからヨウ素が互いに異なった化学形で抽出されていることが分かる。マクロ量 (a) で抽出されるヨウ素の化学形は I_2 である。一方、抽出される化学種として I_2 以外の無機ヨウ素化合物は考えにくいことから、キャリアフリー状態では I^- の酸化過程で不純物として存在する有機物と反応しているのではないかと考えられる。

講演では、アスタチンのRGC分析結果等も併せて報告し、キャリアフリーとマクロ量での抽出挙動の違いについて考察を行う。

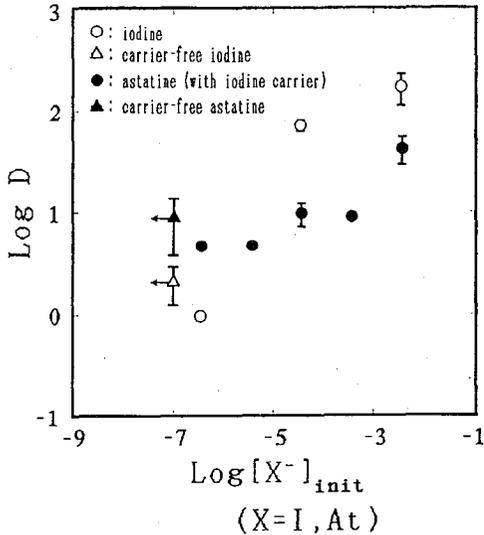


Fig. 1. Variation of the distribution ratios of iodine and astatine as a function of the total concentration of halogens.

【参考文献】

- 1) Wille, R., Good, M.: J. Am. Chem. Soc. 79, 1040 (1957).
- 2) Lieser, K. H., et al.: Radiochim. Acta 48, 193 (1989).

SOLVENT EXTRACTION BEHAVIOR OF IODINE AND ASTATINE

Daisaku YANO, Naruto TAKAHASHI, Yukiko TAMIYA, Hiroshi BABA, Faculty of Science, Osaka University

Solvent extraction behavior of iodine and astatine between carbon disulfide and nitric acid was studied as a function of the initial concentration of halogens. Tracer techniques and radio gas chromatographic methods were used. A drastic change in the distribution ratio was found around at $10^{-5}M$ and this change might be attributable to the existence of two different chemical forms at low and high concentrations of halogens.

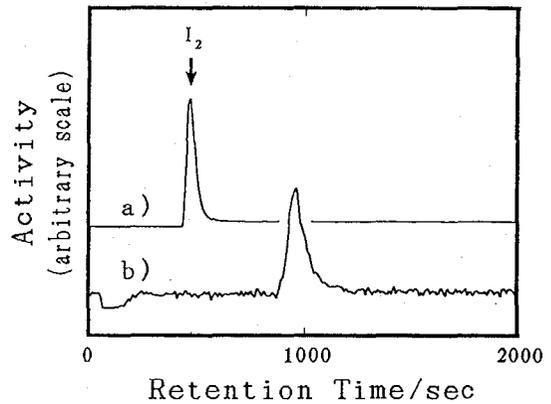


Fig. 2. Radiochromatograms obtained for a) iodine ($[I^-]_{init}=10^{-3}M$) and b) carrier-free iodine.

(東北大理) ○藤田 勉、平賀 正之、関根 勉、吉原 賢二

【緒言】

レーザー光音響分光法は、種々の分野、特に材料物性研究等に関連して急速に発展してきているが、溶液試料の分析という観点からも注目されている方法である。すなわち、超微量の元素の検出、化学種の溶存状態、コロイドなどの微小粒子の計測等、優れた特性を持っている。

本研究は、このレーザー光音響分光法をテクネチウムの分析に適用しようとするものである。テクネチウムが、通常、水溶液中で存在する安定な化学種は、過テクネチウム酸イオンであるが、その吸収ピークは紫外部に存在するため、この方法の適用が困難であった。そこで本研究では、高感度な分析が可能ないように、低バックグラウンドが得られるレーザー光音響分光法のシステムを開発し、またテクネチウムを適当な錯化剤により錯体化し、その吸収を可視部にシフトさせることにより、本法のテクネチウムへの適用を目指した。

【実験】

Fig.1 には、実験に用いた装置の模式図を示す。

比較的安定した出力の得られる窒素レーザーを励起光源に用い、色素レーザーにより任意の波長の光が得られるようにした。試料溶液、及びリファレンス溶液は、石英セル中にいれ、PZT (ピエゾエレクトロニックトランジューサ) を装着した石英板上にグリセリン1滴を滴下し密着させた。レーザー光により発生させた音響をPZTにより測定し、ノイズの影響を低減するため、ボックスカーアベレージャーにより積算平均化を行い、パーソナルコンピュータによりフーリエ変換した。同時に、パイロエレクトロニック検出器により、レーザー強度を評価し、ピーク強度を補正できるようにした。

テクネチウム試料としては、ヘキサキスチオウレア錯体 ($[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$) を、1N HCl / 1M tu 溶液として用いた。この錯体は、488 nm に比較的強い吸収ピーク ($\log \epsilon = 3.81$) を持っている。また装置の特性を評価するにあたっては、II 価コバルトの水溶液を試料として用いた。

【結果、考察】

Fig.2 は、塩化コバルト (II) 水溶液を試料にした時の FFT ピーク強度をその濃度に対してプロットしたものである。Co²⁺ は 510 nm に弱い吸収ピークを持ち ($\log \epsilon = 0.643$)、通常の吸光光度法で測定可能な濃度は、10⁻² M オーダーまでである。本測定法では 10⁻⁵ M まで定量的にシグナルの得られることがわかり、3桁程度高感度に検出可能なことを示している。また、通常の吸光光度法では検量線の引ける濃度範囲がせいぜい1オーダーであるが、レーザー光音響分光法では、Fig.2 に示しただけでも4オーダーという広い範囲に渡って適用可能なことが特徴となっている。

Fig.3 は $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ を試料とした場合の結果である。この場合にも、通常の吸光光度法では、10⁻⁵ M オーダー以上で適用可能であるが、本測定系では、10⁻⁶ M 以下まで定量性を示す結果が得られた。

今後、ノイズの低減化等、システムの基礎的な条件を構築していく一方、錯化剤の検討を行いより低い濃度での測定を目指す予定である。

ふじたつとむ、ひらがまさゆき、せきねつとむ、よしはらけんじ

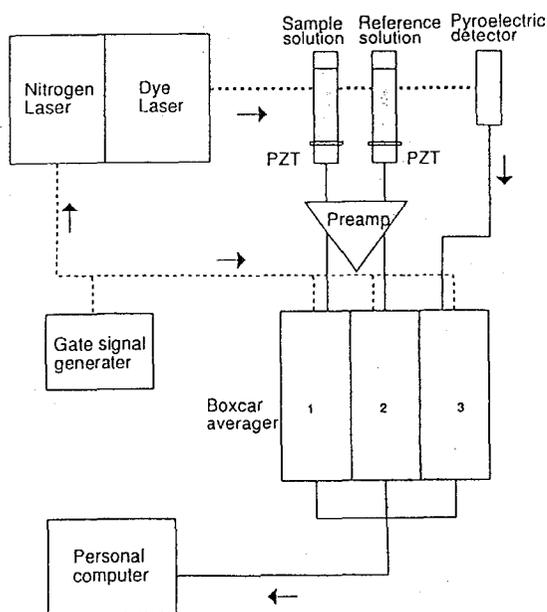


Fig.1 A schematic diagram of laser induced photoacoustic spectroscopy system.

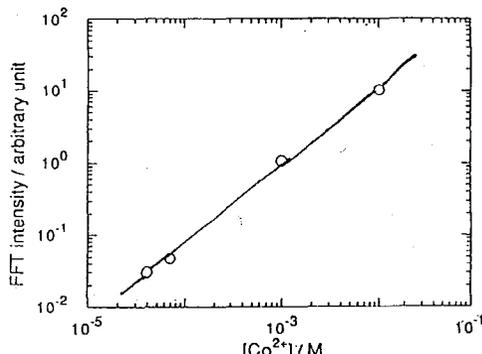


Fig.2. FFT intensity of photoacoustic signal at 510 nm vs. concentration of Co²⁺.

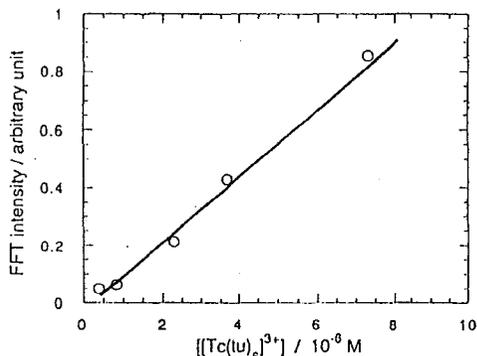


Fig.3. FFT intensity of photoacoustic signal at 488 nm vs. concentration of [Tc(tu)₆]³⁺.

APPLICATION TO THE DETERMINATION OF TRACE AMOUNT OF Tc BY LASER INDUCED PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPY

Tsutomu FUJITA, Masayuki HIRAGA, Tsutomu SEKINE, Kenji YOSHIHARA, Faculty of Science, Tohoku University

A laser induced photoacoustic spectroscopy system was constructed to apply to the determination of trace amount of Tc in a solution. The measurement was conducted at 488 nm to detect [Tc(tu)₆]³⁺ (tu = thiourea) in a 1M HCl / 1M tu solution, which was quantitatively produced by the reaction of pertechnetate with thiourea. The determination limit was at present given to be 10⁻⁷M order.

(原研・静岡大理*1・東北大理*2)

○橋本和幸・工藤博司・大森巍*1・吉原賢二*2

[緒言] テクネチウム(III)錯体は一般に置換不活性と考えられているが、テクネチウム(III)-チオ尿素錯体はテクネチウム(III)錯体合成の出発物質として用いられており、その反応機構の解明はテクネチウム(III)錯体の反応性の理解につながる。演者らは先に、溶媒抽出法によってテクネチウム(III)-チオ尿素錯体と4,6-ジメチルピリミジン-2-チオン(Hdmtp, Fig. 1)の反応性を調べ、反応生成物は95%以上の収率で有機相に抽出されることを明らかにした。今回は、配位子4,6-ジメチルピリミジン-2-チオンの置換基を変えた場合およびチオ尿素誘導体(N-メチルチオ尿素[Me-tu], N,N'-ジメチルチオ尿素[Me-tu-Me]およびN,N'-ジエチルチオ尿素[Et-tu-Et])を用いて合成したテクネチウム(III)錯体を使用した場合の反応について調べ、新たな知見を得たので報告する。

[実験] テクネチウム(III)-チオ尿素誘導体錯体の合成:

0.5 M チオ尿素誘導体(sub-tu)/1 M 塩酸溶液に $^{99}\text{TcO}_4^-$ 溶液を加え、赤褐色に変化する溶液の可視スペクトルの変化がなくなるまで十分に反応させ $[\text{}^{99}\text{Tc}(\text{sub-tu})_6]^{3+}$ を得、溶媒抽出実験に用いた。

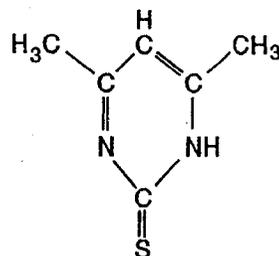


Fig. 1 4,6-Dimethylpyrimidine-2-thione (Hdmtp).

溶媒抽出: テクネチウム錯体溶液と所定濃度のピリミジン-2-チオン誘導体の1 M塩酸溶液を混合し、1 M 塩化ナトリウム溶液でpHを、1 M 酢酸ナトリウム溶液でイオン強度を調整して水相とした。これに水相と等量のベンゼンを加えて有機相とした。25°Cにおいて攪拌を続け、一定時間毎に両相から一定量を分取し、液体シンチレーション計数器による ^{99}Tc の放射能測定から、 ^{99}Tc 濃度の時間変化を求めた。

[結果および考察] テクネチウム(III)-チオ尿素錯体 $([\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+})$ とピリミジン-2-チオン誘導体の反応に関する抽出曲線は配位子依存性を示した。すなわち、ピリミジン-2-チオン誘導体のメチル基が多いほど有機相に抽出され易い傾向がみられた。抽出速度の解析から、水相におけるTcの濃度変化は次式で表わされることが判明した。

$$\ln([\text{Tc}]_t/[\text{Tc}]_0)_{aq} = -k't \quad (1)$$

ここで、 $[\text{Tc}]_0$ は初期濃度、 $[\text{Tc}]_t$ は抽出時間 t における濃度である。さらに、反応速度定数 k' の値はピリミジン-2-チオン誘導体濃度に一次に比例することが認められた。

また、 k' のpH依存性(Fig. 2)の解析から、反応にはピリミジン-2-チオン誘導体の中性種 HL と陰イオン種 L^- の両者の寄与のあることが確かめられた。 L^- の寄与を反映する

はしもとかずゆき、くどうひろし、おおもりたかし、よしはらけんじ

反応速度定数 k_1 とHLの寄与を反映する反応速度定数 k_2 の値をTable 1 に掲げる. いずれの場合も, $k_1 \gg k_2$ であること, および反応速度定数 k_1, k_2 の大小関係がそれぞれにおいて $\text{Hdmpt}(2) > \text{Hmpt}(1) > \text{Hpt}(0)$ となることがわかる (括弧内の数値はメチル基の数を表わす).

チオ尿素誘導体のテクネチウム錯体とHdmpt との反応では, Table 2 に示すように, 反応速度定数 k_1, k_2 の大小関係は $\text{Me-tu-Me} > \text{Me-tu} \sim \text{Et-tu-Et} > \text{tu}$ となった.

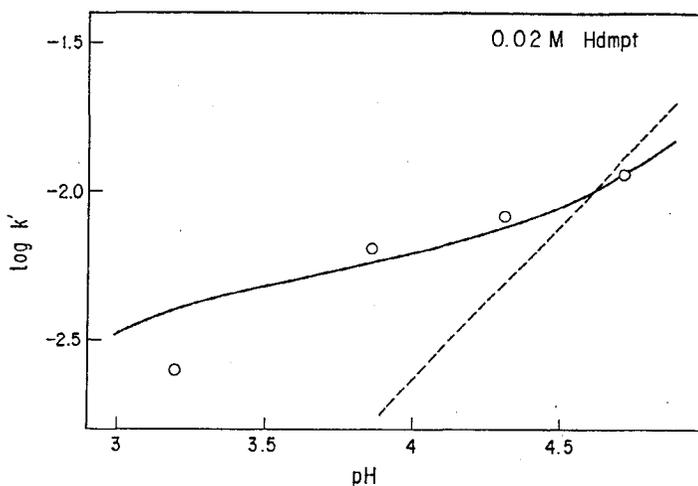


Fig. 2 pH dependence of k' for Hdmpt.

Table 1 Rate constants for the reaction of $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ with pyrimidine-2-thione at 25°C.

	$k_1/\text{M}^{-1} \text{min}^{-1}$	$k_2/\text{M}^{-1} \text{min}^{-1}$
Hdmpt	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^4$	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^0$
Hmpt	$(2.6 \pm 0.5) \times 10^3$	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^0$
Hpt	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^2$	$(8.9 \pm 0.5) \times 10^{-1}$

Table 2 Rate constants for the reaction of $[\text{Tc}(\text{sub-tu})_6]^{3+}$ with Hdmpt at 25°C.

	$k_1/\text{M}^{-1} \text{min}^{-1}$	$k_2/\text{M}^{-1} \text{min}^{-1}$
tu	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^4$	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^0$
Me-tu	$(2.4 \pm 0.3) \times 10^4$	$(5.6 \pm 0.5) \times 10^0$
Me-tu-Me	$(6.7 \pm 0.6) \times 10^5$	$(2.1 \pm 0.8) \times 10^1$
Et-tu-Et	$(2.7 \pm 0.1) \times 10^4$	$(3.9 \pm 0.1) \times 10^0$

REACTIONS OF TECHNETIUM(III)-THIOUREA DERIVATIVE COMPLEXES WITH 4,6-DIMETHYL-PYRIMIDINE-2-THIONE

Kazuyuki HASHIMOTO, Hiroshi KUDO, Japan Atomic Energy Research Institute

Takashi OMORI, Faculty of Science, Shizuoka University

Kenji YOSHIHARA, Faculty of Science, Tohoku University

Reactions of hexakis (substituted thiourea) technetium(III) [tu, Me-tu, Me-tu-Me, Et-tu-Et] with pyrimidine-2-thione derivatives [Hdmpt, Hmpt, Hpt] were investigated by means of solvent extraction. The rate constants for substitution reactions between $[\text{Tc}(\text{sub-tu})_6]^{3+}$ and pyrimidine-2-thione derivatives were determined. The observed rate constants were in the orders $\text{Hpt} < \text{Hmpt} < \text{Hdmpt}$ and $\text{tu} < \text{Me-tu} \sim \text{Et-tu-Et} < \text{Me-tu-Me}$.

(原研東海、東大原総セ*) ○ 米沢 伸四郎、Abdul Khalic HAJI WOOD、
星 三千男、伊藤 泰男*

1 はじめに

演者等は、これまでに原研JRR-3Mの冷中性子又は熱中性子ビームガイドに即発ガンマ線分析(PGA)装置を設置し、その特性測定を行なった。本装置は、これまでの原子炉の水平又は垂直実験孔の中性子ビームを中性子源とした装置に比べ、分析感度が高いうえに、 γ 線バックグラウンドが低く、B、Cd、Gd、Sm、Eu、Dy、Hg等の検出限界はngレベルであることが明らかになった。Bは、 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応の断面積が3837 barnと大きく、 ^7Li の放出する478 keV即発 γ 線を測定することにより、本装置では最も高感度に分析ができる。また、Bは原子炉材料、地球化学、生物学等に於て重要な元素であり、本装置による各種試料中のppb～ppmレベルのBの定量法の検討を行なった。

2 装置及び実験方法

装置の概要：装置は、本体部、 γ 線スペクトロメーター及びガイド管部から構成される。本体部は、試料に中性子ビームを照射するもので、 γ 線バックグラウンドを低下させるため、中性子遮蔽材としては γ 線放出率の小さいLiF(^6Li 濃縮及び天然組成タイル)を使用し、中性子照射はHeガスを充満したテフロン製試料箱中で行なわれる。中性子照射と同時に放射される即発 γ 線は、中性子ビームに対して90度にセットされたGe-BGO検出器で検出され、0～12 MeVのシングル、コンプトンサブレーション及びペアーモードスペクトルを同時に測定できるようになっている。試料位置における中性子ビームサイズは、 $20 \times 20 \text{ mm}^2$ であり、中性束は 1.1×10^8 (冷中性子ビーム)、 2.4×10^7 (熱中性子ビーム) $\text{n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ である。

実験方法：試料0.1～1.0 gをFEPフィルム(四フッ化エチレン六フッ化プロピレン共重合樹脂、厚さ25 mm)に量り取り、 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ の大きさに熔封する。テフロン製糸(0.3 mm ϕ)で試料ホルダーに固定し、Heガス中で1000～50000 s即発 γ 線スペクトルを測定した。ホウ酸を溶解して調製した、B標準溶液一定量をSn箔上に蒸発乾固し、FEPフィルムに熔封したB標準試料の測定により作成したBの検量線から、試料中のB含量を求めた。

3 結果及び考察

Au箔照射による中性子束分布測定、及び種々のサイズのNi板の即発 γ 線測定により、試料サイズの検討を行なった結果、 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 以内で比例性があることを確認した。Bの正確な検量線を作成するため、B標準試料調製法の検討を行なった。B標準溶液を直接FEPフィルム上に取ることはフィルムの静電気により困難であり、また、濾紙にB標準溶液を染み込ませて乾燥した標準試料では、マトリックスのHによる中性子の散乱、及び γ 線バックグラウンドの影響が認められた。しかし、Sn箔上にB標準溶液を蒸発乾固する方法により調製したB標準試料では、マトリックスの影響も少なく、正確な検量線を作成することが分かった。Bの478 keV即発 γ 線は、ドップラー効果により半値巾約11 keVの巾広いピークとなり、共存元素の影響を受けやすい。Na等の各種元素の標準試料の測定により、B

よねざわ ちゅうしろう、あぶどら かーりっく はじ うっど、ほし みちお、いとう やすお

の定量への影響を調べた。さらに、各種マトリックスの影響についても調べた。

冷中性子及び熱中性子ビームを使用し、原子炉材料（黒鉛、Be、ジルカロイ、耐熱合金）、岩石（GSJ JB-1, JG-1）、石炭及び石炭灰（NIST SRM 1632a, 1635, 1633a）、堆積物（NIST SRM 1645）、生物試料（NIST SRM 1571, 1572, 1577a, NIES No.1, No.6）、等中の ppb ~ ppm レベルの B の定量を行なった。材料試験炉（JMTR）の反射体枠に使用した Be 試料の即発 γ 線スペクトルを Fig. 1 に示す。本法による B 定量値は 4.0 ppm が得られ、発光分析法による定量値 3 ppm と良い一致が得られた。本法による Be 中の B の検出限界は 24 ppb であった。他の標準試料の分析結果も表示値等と良い一致が得られた。

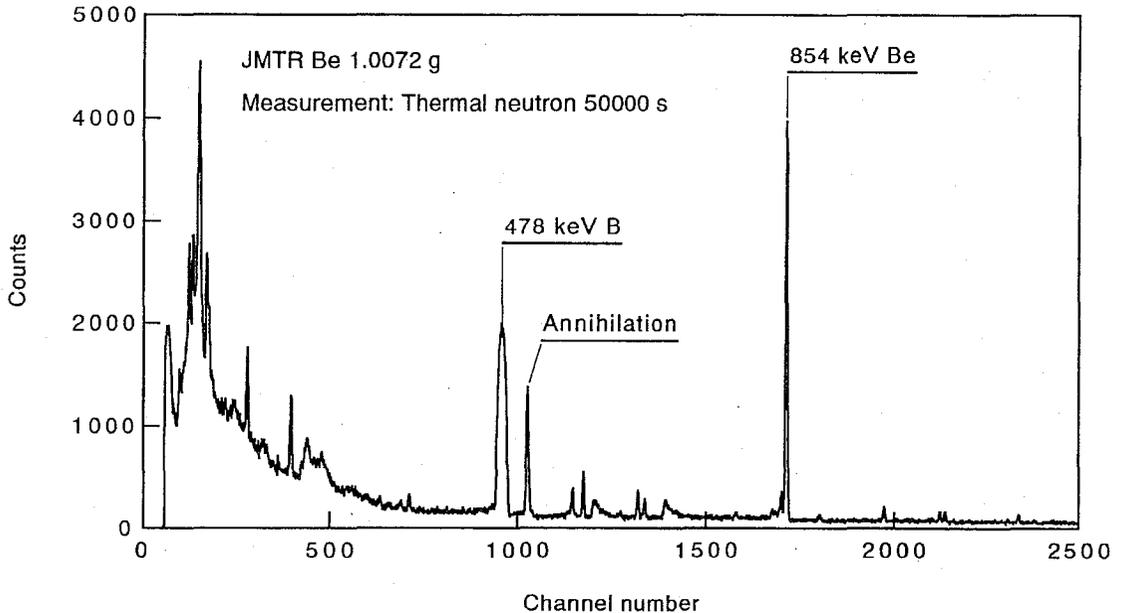


Fig. 1 Prompt γ -ray spectrum of reactor grade Be

DETERMINATION OF BORON IN SEVERAL KINDS OF MATERIAL BY JRR-3M NEUTRON INDUCED PROMPT GAMMA-RAY ANALYZING SYSTEM

Chushiro YONEZAWA, Abdul Khalic HAJI WOOD, Michio HOSHI, Yasuo ITO*

Department of Chemistry, Japan Atomic Energy Reserch Institute,

*Research Center for Nuclear Science and Technology, The University of Tokyo

Trace amounts of B in several kinds of materials has been determined using a neutron induced prompt γ -ray analyzing system installed at the neutron beam guides of JRR-3M. The prompt γ -ray (478 keV) from the excited state of ${}^7\text{Li}$ produced in the reaction ${}^{10}\text{B}(n, \alpha){}^7\text{Li}$ was used. To determine the B content accurately, effect of sample size, preparation of B standard, effects of matrix and interference with other elements were examined precisely. PPB to ppm levels of B in certified reference materials of reactor materials (graphite, Zircaloy), rocks, coal and coal fly ash, sediments and biological samples were determined. The results were in good agreement with the certified values. Detection limit of B in graphite and Be were 40, 24 ppb, respectively.

(慶大文、原研東海*、東大理**、東大原総セ***)

○富沢 威、米沢仲四郎*、葉袋佳孝**、

星 三千男*、伊藤泰男***、富永 健**

1. はじめに

考古学試料の分析では、試料が貴重であり、かつ形状が学術的に重要であることなどから、完全な非破壊分析が望まれる。即発ガンマ線分析は、非破壊法で多元素同時分析であることや、さらに中性子放射化分析の手法では分析が困難なB、Si、Pなどについて高感度で分析できる特徴をもっていることから、考古学試料の原材料や産地の推察、並びに製造技術の変遷の歴史などを解明する際の有効な手法となることが期待される。

本報では、原子炉中性子即発ガンマ線分析の応用研究の一例として、主にわが国の遺跡(弥生時代～江戸時代)で出土した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

愛野向山遺跡(弥生時代後期、静岡県袋井市)や新保田中村前遺跡(弥生時代中期～古墳時代前期、群馬県高崎市新保田中町)、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)、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) 即発ガンマ線分析

中性子ビームを試料に照射し、発生する即発ガンマ線を測定した。試料はFEPフィルム(25μm厚)に封入し、テフロン製の紐でテフロン製の試料箱に保持した。空気からの即発ガンマ線を抑えるために、試料箱をHeガスで充填しながら中性子を照射した。中性子の照射は、日本原子力研究所東海研究所のJRR-3Mの熱中性子ガイドビーム(TL-4-1、熱中性子ビーム強度： $1.4 \times 10^7 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)を用いた。即発ガンマ線は、壊変ガンマ線に比してエネルギーが高いという特徴がある。こうしたことから、即発ガンマ線スペクトルの測定は、高エネルギーγ線に対して検出効率が高いGe-BGO($\text{Bi}_4\text{Ge}_4\text{O}_{12}$)検出器を用いた同時及び反同時モードと、Ge検出器によるシングルモードで同時計測した。γ線スペクトルの測定は、2000-50000秒間行った。

3. 結果と考察

蛍光X線分析法で非破壊的に定性分析し、そのうち破壊の許された破片について、中性子放射化分析で定量した。こうした試料について、さらに即発ガンマ線分析を行うことで、

とみざわたけし、よねざわちゅうしろう、みないよしたか、ほしみちお、いとうやすお、
とみながたけし

ガラスの化学組成や原材料、および着色剤についてのより詳細な知見を得ることができた。表1に示すが、わが国ではガラスは、弥生時代以後の遺跡で出土する。ガラス組成を大別するとアルカリ石灰ガラスと鉛ガラス、及び鉛アルカリガラス、鉛バリウムガラスなどがある。図1に、江戸時代の鉛ガラスの即発ガンマ線スペクトルを示す。B、Cl、Si、K、Zn、は、容易にピークとして判別できる。Bは、ガラスの原材料を検討する際に重要な元素であるが、一般には分析が困難な元素の一つである。即発ガンマ線分析では、Bを高感度で迅速に非破壊分析できる。詳細については検討中であるが、製作年代や産地が異なると、Bの含有量に差異が認められている。K、Clなどは、中性子放射化分析の結果と良い一致を示している。

表1. ガラスの化学組成の変遷

	紺色	青色	緑色	黄色	褐色	白色
弥生時代	アルカリ石灰ガラス 鉛バリウムガラス	アルカリ石灰ガラス	アルカリ石灰ガラス 鉛ガラス 鉛バリウムガラス		鉛ガラス	
古墳時代前期	アルカリ石灰ガラス	アルカリ石灰ガラス	アルカリ石灰ガラス			
古墳時代後期	アルカリ石灰ガラス	アルカリ石灰ガラス	鉛ガラス	鉛ガラス		
平安時代		鉛ガラス	鉛ガラス	鉛ガラス	鉛ガラス	鉛ガラス
江戸時代	鉛ガラス	アルカリ石灰ガラス	鉛ガラス	鉛ガラス	鉛ガラス	鉛ガラス

弥生時代の青色のガラスや、古墳時代の紺色、緑色のガラスには微量の鉛を含むアルカリ石灰ガラスがある。
 不透明な緑色、黄色のガラスは、鉛ガラスである。
 不透明な紺色、黄色のガラスは、Snに富んでいる。
 弥生時代・古墳時代前期のアルカリ石灰ガラスは、Kに富んでいる。
 鉛ガラスは、Kに富んでいる。

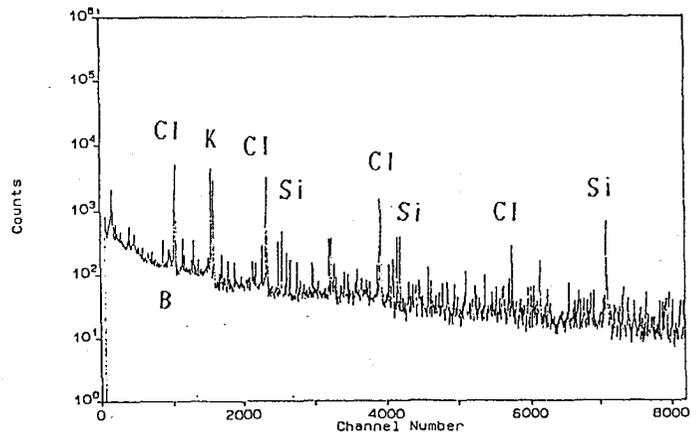


Fig.1 γ -ray spectrum

REACTOR NEUTRON INDUCED PROMPT GAMMA-RAY ANALYSIS OF ANCIENT GLASSES

Takeshi TOMIZAWA, Faculty of Literature, Keio University

Chushiro YONEZAWA, Michio HOSHI, Department of Chemistry, Japan Atomic Energy Research Institute

Yositaka MINAI, Takeshi TOMINAGA, Faculty of Science, The University of Tokyo

Yasuo ITO, Research Center for Nuclear Science and Technology, The University of Tokyo

Reactor neutron induced prompt gamma-ray analysis can be successfully applied to ancient glass beads because of its ability of rapid non-destructive simultaneous multielement analysis. Based on the contents of B, Cl, Si, K, Na, Pb and Ba, ancient Japanese glass beads could be characterized.

1. 目的

Ge半導体検出器を用いたガンマ線スペクトロメトリにおいて、従来、 γ 線エネルギーは光電ピークのピーク位置 x_p で代表されると考えられていた。ところが、本研究室で開発した光電ピーク波形関数によると、電子正孔対生成の動揺に基づく正規分布のセントロイド x_c が、 γ 線エネルギーを代表することがすでに明らかとなっている。本報では、光電ピーク波形関数を構成する装置関数と入射信号関数を調べて、エネルギー較正法の再検討を行うことを目的とした。

2. 実験

検出器には同軸型HPGe検出器(PGT社IGC-688型)を使用した。パルサーは、BNC社PB-4型を使用した。参照線源には、 ^{192}Ir (エネルギーが結晶分光測定で精密に求められている)を使用した。試料には ^{152}Eu を使用した。 β 線源には ^{90}Sr を使用した。測定は、内部標準法(IS, 参照線源と試料を同時測定)と外部標準法(ES, 参照線源と試料を別途測定)により行った。

3. 結果と考察

(1) ピーク位置とエネルギーの関係 装置関数は、電荷担体生成の動揺に基づく正規分布関数と検出器内における電荷担体の捕獲事象(ランダムエスケープ)に基づく分布関数が重畳したものである。装置関数のモデル計算を、4つの型式の検出器(HPGe同軸型(HPC), Ge(Li)同軸型(GLC), HPGe平板型(HPP), Ge(Li)平板型(GLP))について行った。モデルによれば、装置関数のピーク位置 $x_{p,i}$ は、セントロイド x_c よりも小さい。

この差を示すギャップ指標 $\delta_g = (x_c - x_{p,i})/E$ を定義した。 δ_g をEの関数としてFig. 1に示す。 δ_g は、いずれの検出器でも低エネルギーで大きく変化した。仮に、装置関数のピーク位置 $x_{p,i}$ がエネルギーを代表するとすれば、 δ_g は、エネルギーに関わらず一定値を取ると考えられる。ところが、エネルギーに対して、 δ_g は変化した。したがって、ピーク位置 $x_{p,i}$ は、いずれの型式の検出器でもエネルギーを代表しない。

(2) ピーク位置の変化の要因の検討 β 線に起因する制動放射線が、目的の γ 線と同時に入射(ランダムサミング)することがある。このことが、ピーク位置の変化の原因かもしれない。このことを証明するために、モデル実験(模擬 γ 線源にパルサー信号, 制動放

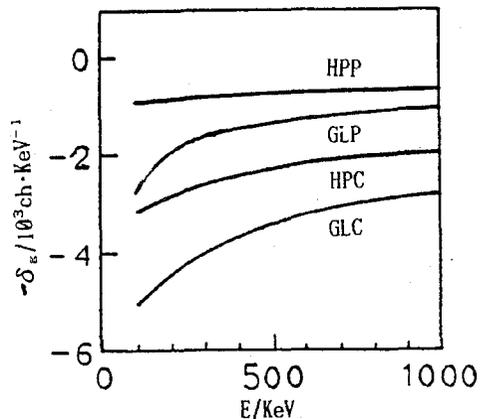


Fig. 1. Calculated relative difference between the peak position and the peak centroid.

しむらかずひさ、きしかわとしあき

にしむらかずひさ、きしかわとしあき

射線源に ^{90}Sr を実地した。ピーク波形の高チャンネル側に制動放射線の同時検出事象に基づくテイルが観察された。Fig. 2は、パルサー強度 F を変えた場合のピーク位置 x_P の変化の一例である。この図から、ピーク位置が変化する要因の1つは、パルス強度(目的 γ 線計数率に相当する)であることが明らかである。

(3) 内部標準法と外部標準法の比較 ISとESで得られる ^{192}Ir のピーク位置の変化を評価するために、 $x_P/E = c_w^{-1} + \delta_{\text{PEAK}}$ と定義するピーク指標 δ_{PEAK} を導入した。ISとESでは、 δ_{PEAK} は異なった。この原因は、ISとESでは制動放射線発生率が異なるためである。また、目的 γ 線の計数率は、その放出比 $I(E)$ と検出効率 $e_D(E)$ の積に比例する。Fig. 3には、 $I(E)e_D(E)$ にたいするISとESの δ_{PEAK} の差を示す。 δ_{PEAK} の差は、 $I(E)e_D(E)$ の増加にともない大きくなった。これは、(2)のモデル実験の結果と一致する。したがって、制動放射線発生率が異なれば、参照線源でもピーク位置が変化する。

4. 結論

従来のピーク位置 x_P に基づくエネルギー較正法は、方法論的な系統誤差を含む。正確なエネルギー較正は、内部標準法を用いて、セントロイド x_C に対して行わなければならない。

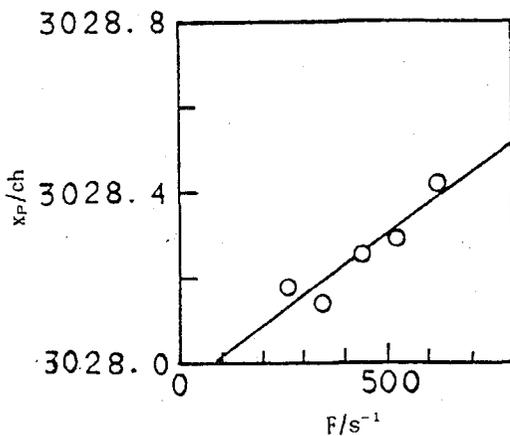


Fig. 2. The measured peak position from the pulser signal under the strong bremsstrahlung field.

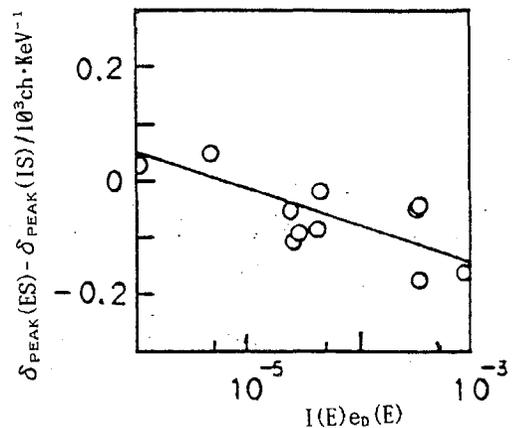


Fig. 3. The results of subtracting the peak index of internal standard from that of external standard.

GERMANIUM GAMMA-RAY SPECTROMETRY: RE-EVALUATION OF AN ENERGY CALIBRATION

Kazuhisa NISHIMURA, Toshiaki KISHIKAWA, Kumamoto University

The goal of this study is re-evaluation of an energy calibration method with Ge detectors. The photopeak shapes of ^{192}Ir and ^{152}Eu were obtained by the internal standard method and the external standard method using a HPGe coaxial detector. Clearly, the centroid of the normal distribution reflects the gamma-ray energy in four different types of Ge detector. The peak index of internal standard differs from that of external standard, because the Bremsstrahlung causes the shift of peak positions.

(武蔵工大・原研) ○鈴木章悟, 岡田往子, 平井昭司

1. はじめに

機器中性子放射化分析(INAA)における γ 線スペクトル測定において, 環境試料など多数の試料のルーチン測定では, 試料の自動交換の必要性が高い。しかし, Ge半導体検出器は遮蔽体内にあるため簡単に自動交換することは難しく, 市販のサンプルチェンジャでは大がかりで, 高価なうえ汎用性に欠けるものが多い。そこで, 小型のロボットによる安価な試料交換システムの開発を行った。ロボットは通常の鉛製の遮蔽体を開閉して, 放射化した試料の交換を行うことができる。パーソナルコンピュータと接続され, 20個までの試料を交換しながら, 市販のマルチチャンネルアナライザで自動測定ができる。このシステムの構成とソフトウェアについて報告する。

2. 試料交換システムの構成

Fig. 1に試料交換システムのブロック図を示す。ロボットはCRS PLUS社(カナダ)製A151型(5関節, アーム長560mm, 繰り返し精度0.13mm, 最大負荷2kg, 重量17kg)であり, ロボットシステム全体をヒロセ電子システム(株)が製作した。ロボットのコントローラにはロボット言語RAPL-IIが内蔵され, ティーチングペンダントにより位置を記憶できる。ロボットのコントローラはRS-232Cにより日本電気製パソコンPC-9801m2(CPU i8086, RAM512kバイト, 5インチフロッピィディスクユニット2台内蔵)と接続している。パソコンにはカラーディスプレイ(PC-KD551)が付帯している。マルチチャンネルアナライザ(MCA)は東芝-NAIG製であり, ADC(E-551A)とプロセスメモリ(E-564)で構成される。GP-IBでパソコンと接続されており, 操作は全てパソコンのキーボードにより行われる。

γ 線測定用試料は直径62mm, 高さ40mmの試料皿に入れて並べられる。Ge検出器(相対効率15%, 半値幅1.7keV)は市販の遮蔽体(東京シャへい機器製, 鉛60mm, 無酸素銅5mm, アクリル5mm厚)内にあり, 遮蔽体の外寸は340×340mmである。20個の試料皿とロボットが設置されている台は500×700mmで, この台が遮蔽体の前面に取り付かれている。ロボットは遮蔽体の扉を, 腕の先のサーボグリッパにつけられたフィンガーにより開ける。そしてグリッパで試料皿をつかんで交換する。

3. 制御プログラム

試料交換とMCAによる測定を制御するプログラムはBASIC言語で自作した。最初に測定する全ての試料について測定条件を入力し, その後, ロボットによる試料交換とMCA測定が順番に行われる。

測定条件の入力では, 測定時間, 試料名, 原子炉での照射条件・照射終了時刻, フ

すずきしょうご, おかだゆきこ, ひらいしょうじ

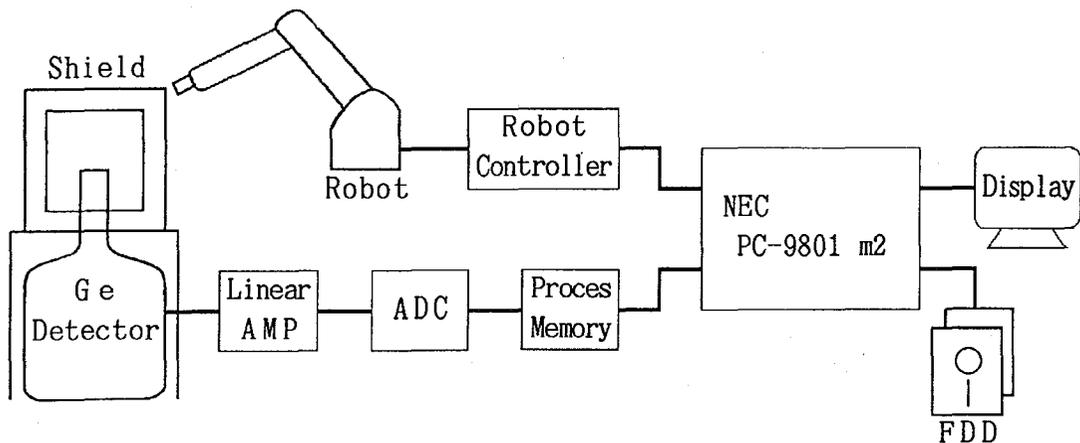


Fig.1 Block diagram of sample changing system with a robot

ファイル名の5項目を入力する。入力した条件は試料毎にフロッピーディスクにセーブされる。セットされている全ての試料について測定条件の入力が終わると、自動的にロボットが動作を始める。

まず、遮蔽体の扉を開ける。そして1番目の試料皿を検出器の上に置き、扉を閉める。ロボットの動作が終了すると、MCAプログラム(東芝製、NLAB-MCA)が呼び出され、測定時間が設定され、測定が開始される。測定中は画面に γ 線スペクトルと測定条件が表示されている。測定が終了すると、自動的にデータがフロッピーディスクにセーブされて、MCAプログラムから制御プログラムに動作が移る。再びロボットが遮蔽体の扉を開けて、試料の交換を行い、2番目の試料がセットされると、MCAプログラムにより測定が行われる。この動作を繰り返す。得られた γ 線スペクトルはパソコンによる解析プログラム(GAMA98)¹⁾によりピーク面積等が計算される。

本システムでは、比較的アームの長い汎用小規模ロボットを用いることにより、市販の遮蔽体の扉の開閉が可能となった。狭いスペースでも大型のサンプルチェンジャと同等の性能を持つ、汎用性の高い安価なシステムを実現することができた。

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

DEVELOPMENT OF A ROBOTIZED SAMPLE CHANGING SYSTEM FOR ACTIVATION ANALYSIS

Shogo SUZUKI, Yukiko OKADA and Shoji HIRAI

Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology

An automatic sample changing system with a small robot has been developed and constructed for activation analysis. The developed system composed of a model A151 small robot (CRS PLUS Inc.), the NEC PC-9801m2 personal computer having two of 1 Mbyte floppy-disk drivers, the NAIG NLAB-MCA multichannel analyzer (Toshiba) and a tray stored 20 dishes containing a sample. The robot and the MCA are controlled by the personal computer via RS-232C or GP-IB interface.

(NTT境界研) ○米沢洋樹、重松俊男、鹿野弘二

はじめに

大規模集積回路用のシリコンウエハーでは、表面の極微量の金属元素の汚染が問題となっている。シリコン表面の汚染金属元素の濃度を明らかにするため、原子吸光、ICP-MS、全反射蛍光X線分析および中性子放射化分析¹⁾が検討され、その高感度化が進められている。これらの分析法の正確さを調べるためには、何らかの標準試料が必要になる。その場合、①極低レベルまで任意の濃度に定量汚染できること、②分析する面積が分析法により異なり、汚染元素が面内に均一に分布していることなどが必要がある。これまでに、スピコート法により定量汚染ウエハーが作製し、原子吸光法で表面密度を、SIMSで面内分布を測定したことが報告されている²⁾。しかし、溶液濃度と表面汚染量の関係は、元素によりことなり、必ずしも比例関係が成り立っていなかった。放射性同位元素をスピコートする方法は、放射能測定だけで表面密度の測定が可能であり、全ウエハー内の分布測定も容易である。本報告では、Fe、CuおよびZnの放射性トレーサを用いて、スピコートの条件検討し、表面密度および面内分布の測定を行ったことを報告する。

実験

放射性の⁵⁹Fe、⁶⁴Cuおよび⁶⁵Znで標識した0.01~40ppmのFe、CuおよびZn硝酸酸性溶液を調製した。その一定量を5インチシリコンウエハーに滴下し、スピコート法により塗布した。まずウエハー回転数が600rpmで溶液を滴下し、回転数を3500rpmに上げて塗布した。その後、ウエハーを15x15mm²に切断し、各々について2πガスフロー低バックグラウンド計数装置により放射能を測定した。表面濃度は、塗布溶液の放射能濃度と比較して求めた。

結果 スピコートしたウエハー表面の元素の分布の1例を図1に示す。図は、エッジにかからない中心部37区画の平均濃度からの偏差を表している。ウエハーの周辺部では、異常に濃度が高くなっており、エッジに溶液が多く付着するためと考えられる。そこで、ウエハー表面の濃度は、エッジ部の影響を避けるため、これら37区画の平均値で表すこととした。塗布を繰り返し、ウエハー面内の濃度分布を調べたところ、溶液濃度、金属元素に関わらず、ばらつきは、10~20%であり、中心部で、小さくなる傾向が認められた。したがって、全反射蛍光X線分析等でウエハーの一部を分析し、表面密度を求める場合は、中心部を避ける必要がある。種々の元素の塗布溶液濃度と表面濃度の関係を図2に示す。表面濃度は、広い濃度範囲で溶液濃度にほぼ比例し、元素間の違いは小さい。したがって、塗布溶液を適宜調製することにより任意の表面汚染濃度のウエハーの作製が可能である。また、本法では、既報の結果²⁾より良い塗布条件が得られた。

よねざわ ひろき、しげまつ としお、しかの こうじ

さらに、図2より、 10^{10} atoms/cm²以下の定量汚染ウエハーの作成に見通しが得られた。

- 1) 重松他、第41分析年会要旨(1992)
- 2) M. Hourai, et al., JJAP, 27 (1988) L2361

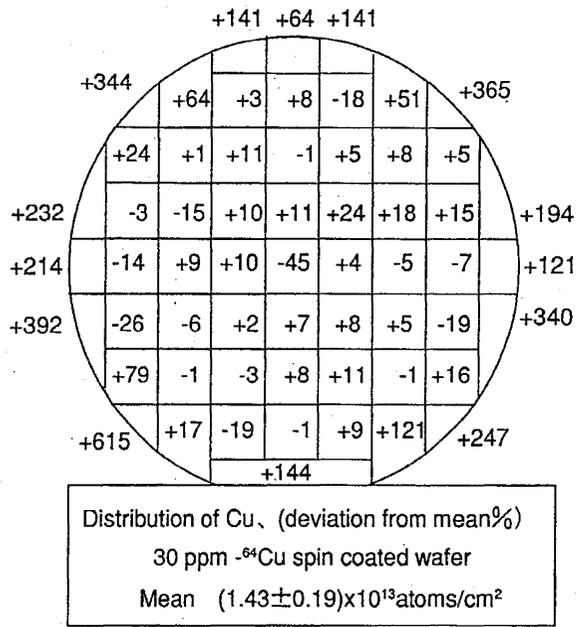


Figure 1. Distribution of Cu

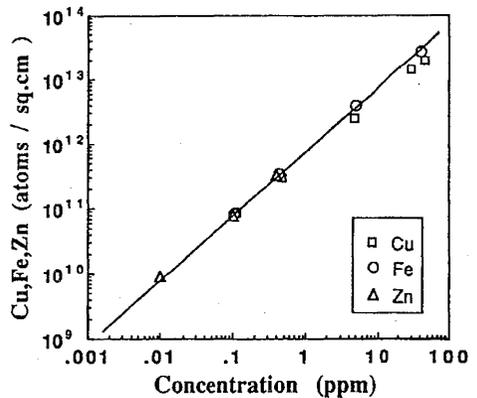


Figure 2. Relation between metal concentration in solution and surface concentration

PREPARATION OF STANDARD SAMPLE FOR ANALYSIS OF SURFACE METALS
 BY USING RADIOACTIVE TRACER
 H. YONEZAWA, T. SHIGEMATSU, K. SHIKANO
 NTT Interdisciplinary Research Laboratories

The preparation of standard samples for analysis of surface metals was investigated by using radioactive tracer. Silicon wafers were spin coated with the solution which contained labeled Fe, Cu, Zn of 0.01 to 40 ppm. The distribution of metal on wafer surface and the relation between metal concentration in solution and surface concentration was obtained. We concluded the intentionally contaminated wafer of desired concentration can be prepared.

