

本資料は2001年 6月 6日付で登録区分、
変更する。

[技術情報室]

平成 4 年度入社職員成果報告書

1993年7月

動力炉・核燃料開発事業団
東 海 事 業 所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

複写、
転載、
また今

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

社 内 資 料

PNC-PN8410 94-049

1 9 9 3 年 7 月

平成 4 年度入社職員成果報告書



要 旨

本報告書は核燃料技術開発部平成 4 年度入社職員の 1 年間の成果をまとめたものである。

本報告書では以下の件について報告する。

- 湿式顆粒製造
- 有用同位元素のレーザー同位体分離
- UF₆クラスター形成
- 強レーザーによる原子核励起
- 有用金属の分離・利用
- C₆₀クラスター研究
- 消滅処理研究
- Pu・Npのレーザー溶液化学

これらについて内容、進捗状況を報告する。

目 次

湿式顆粒製造試験

Pu燃料開発室 小嶋 素志	1
---------------------	---

強レーザーによる原子核励起に関する研究

先端技術開発室 東 待郎	49
--------------------	----

有用金属回収・利用研究

先端技術開発室 川口 浩一	91
---------------------	----

フラーレン研究

先端技術開発室 杉山 顯寿	135
---------------------	-----

複合核共鳴を利用した放射性廃棄物の消滅処理

先端技術開発室 中村 詔司	191
---------------------	-----

光によるNpの原子価調整試験

先端技術開発室 森本 恭一	239
---------------------	-----

有用同位元素分離試験

新型濃縮技術開発室 石井 克典	295
-----------------------	-----

UF₆クラスターの形成に関する試験

新型濃縮技術開発室 佐々木紀樹	329
-----------------------	-----

湿式顆粒製造試驗

Pu燃料開發室

小嶋素志

第一章 文献調査報告

1. はじめに

現在、動燃事業団では消滅処理の一部として、TRU核種をリサイクルするため、新しいいくつかの核燃料サイクルプロセスの概念や、燃料の形態、規格及び仕様に関する研究が進められつつある。原子炉（FBR）においては、主に安全性や経済的な炉の達成の観点から、TRU及びREの燃料化とそれに対応する炉心の設計が、再処理においては、TRU及びREの分離回収効率及び新しい概念の技術的見通しが研究されており、そして核燃料製造においては、原子炉と再処理との間で最適化された燃料仕様が重要な課題となっている。

MOX及びTRU燃料の実用化を考える上で、特に重要なのが放射線被曝防止であり、それには製造工程の遠隔操作性及び簡略化に優れ、かつ経済性にも優れた方法が期待される。過去、わが国も含め米国、英国等欧州諸国、あるいはインド等多くの国で、まずトリウム、ウラン、プルトニウムとその混合物（MOX）についてゾルーゲル法による酸化物及び窒化物の燃料調製、及びバイパック法（あるいは球パック法）による燃料棒（あるいはピン）加工法が精力的に研究された。これらの技術論文をもとに、本報告では原子力分野におけるゾルーゲル法の適用例を調査しまとめた。

2. 目的

現在MOX燃料ペレットに使用する原料は粉末形態のものが主流である。したがって、燃料ペレットはばい焼、還元、混合、造粒、成形、焼結と多くの工程を経て造られる。またグローブボックス内へ核燃料物質の微粉末が飛散してバックグラウンドを上昇させるなどの原因となり、長期間では作業者への被曝量が懸念される。

MOX燃料製造へのゾルーゲル法の適用においては、工程が湿式であり、球状粒を取り扱うため放射性物質の飛散防止に有効であるばかりでなく、再処理からの溶液がそのまま工程の出発溶液として使用できることが期待できる。またゾルーゲル法で得られる球状粒子は流动性があるため、成形機への充填がスムーズとなり、混合、造粒等の工程の簡略化に適している。この他、固溶性が良いため高密度燃料を得易い等の利点が挙げられる。

ゾルーゲル法の例としては、ゲル化、球パックによる球状燃料の開発が日本、米国、欧州で行われている。そこで本報告は高速炉燃料製造の基礎として、ゾルーゲル法により重金属混合溶液→ゾルーゲルプロセス→湿润ゲル球→還元焼結後の処理で重金属酸化物を直接製造する方法について調査し、またこれらの文献を参考とし、湿式顆粒製造試験計画書を作成する。

3. 湿式法による酸化物燃料調製プロセス

湿式顆粒製造に対してゾルーゲル法、ゲル化法及びその他の方法についての概要をまとめた。いずれの方法も重金属の硝酸塩溶液 ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 等) を出発物質として、酸化物顆粒 (UO_2 , PuO_2 , ThO_2 等) を製造している。

出発物質は各金属の硝酸塩に、加水分解又は脱水等の反応に使用する試薬を添加する原料溶液調製が必要である。この原料溶液調製において、ウラン (VI) の酸化物 UO_3 は両性であり、塩基とも酸とも化合する。酸と化合するとウラン (VI) 塩を形成せず、ウラニル塩を生ずる。したがって、ウラン (VI) はウラニルイオンとなり、水に溶解しやすいのでゾルになり難い。一方トリウムは Th^{4+} として化合物を造り、その酸化物は ThO_2 である。 ThO_2 は水との反応でヒドロゲルを形成し（または $\text{Th}(\text{OH})_4$ を形成するともいわれている）、その分量が希薄なものがゾルとなる。したがって、 Th 酸化物はゾルになり易いが、U(VI) 酸化物はゾルになり難いので、ゾルを経由する真の意味での（狭義の）ゾルーゲル法の適用は、U(IV) 酸化物ゾルを用いた一部の研究を除いて、 Th 系に限られている^[1]。U 系ではゾルを経由しないで、ゲル粒子を内部ゲル化法あるいは外部ゲル化法により調製している。

3.1 ゾルーゲル法

ゾルーゲル法のプロセスは基本的にゾル調製とゲル化の 2 段階に分かれる。ここでいうゾルーゲル法はゲル化や沈殿法と比較した狭義のゾルーゲル法である。

(1) ゾル調製の方法

ゾルの調製には分散法と凝集法の 2 通りに大別される。分散法は大きな粒子をコロイドレベルになるまで分解する方法であり、凝集法は核形成と粒成長により、溶媒中の溶質をコロイド粒子に結晶成長させるものである。

(a) 分散法

図-1 に分散法によるゾル調製の典型例を示す。

① 沈殿解こう法 (precipitation-peptization)

硝酸塩溶液をアンモニアで中和して生成した直後のゲル状の沈殿を、pH 調節しながら加熱・攪拌してゾルにする方法である。水和酸化物をアンモニア溶液で沈殿させ、1 % のアンモニア溶液と蒸留水で洗浄し、沈殿を加熱 (70°C)，攪拌しながらゾル調製する。このときポリマー化を促進するため、硝酸が添加される。この方法で UO_2 , ThO_2-UO_3 , UO_2-PuO_2 , PuO_2 等のゾルが造られている^[2]。

② 粉末分散法

重金属硝酸塩溶液を高温水蒸気中で加水分解する水熱脱硝法(hydrothermal denitration)で重金属酸化物ゾルを得る。脱硝温度は400~450°C程度。トリアはアンモニア溶液を用いてトリウム塩の加水分解により調製する。硝酸あるいは硝酸ウラニル溶液を添加してpHを調製しゾルにする。この方法により ThO_2 , UO_3 , PuO_2 ゾルが調製されている^[2]。図-2は水熱脱硝法によるゾル調製フロー例である。

③ モリブデン酸アンモニウム添加法^[1]

Th , U などの水溶液にモリブデン酸アンモニウム水溶液を混合するだけで安定で再現性の良いゾルができるが、多量のモリブデンが含まれるので高密度焼結体を造るには適していない。

④ アンモニア添加法

Th , U などの溶液にアンモニア（ガス状または水溶液）を添加・加熱攪拌するだけでゾルに転換する方法である^{[2][3]}。加熱とアンモニア添加の様式を制御することにより、添加中および終点におけるコロイド粒子の状態を制御できる。アンモニア添加法に使用する試薬の典型例を示し、ゾル調製例を図-3に示す。

試薬

重金属 : 1~1.2M

アンモニアガス : 60~100°Cに加熱

PVA : 10~15 g / 1

ポアフォーマー : 重金属 1 M当たり 10~30 g

動燃事業団で行われたゾルーゲル塊状ペレット製法^[4]では、原液に塩化ウラニルを電解還元して得られた塩化ウラナス溶液を用いる。これにアンモニアを添加して中和し、水和ゾルを作り、95°Cで一昼夜加熱熟成してデカンテーションにより得られた沈殿を、再び溶解、デカンテーションを繰り返し、精製ゾルを造った。その後精製ゾルをトレイ上で60~95°Cで乾燥し、乾燥した塊状酸化物（乾燥体）は800°C水素雰囲気中で仮焼して、次いで1300°Cで焼成して焼結体とする。焼結体は通常理論密度の95~96%に達する。これを適当に粉碎分級して振動充填用の原材料としている。

(b) 凝集法

電気分解、イオン交換、溶媒抽出法があり、いずれの方法も重金属の硝酸塩溶液を出

発物質とし、硝酸イオンを除去することにより、酸化物の結晶成長をさせる。

① 溶媒抽出法^[2]

重金属硝酸塩溶液から、アミンまたはアルコールを用いるNO₃⁻の抽出を基本としている。溶液を加熱処理(100°C)しながら硝酸イオンを有機溶媒に抽出し、水相中で水酸化物をゾル化させる方法である。抽出は数回行う。この方法によりUO₂、ThO₂－UO₃、UO₂－PuO₂、PuO₂等のゾルが造られている。アルコール抽出法によるゾル調製例を図-4に示す。

(2) ゲル化の方法

球状ゲル粒子は、ゾル等の出発溶液を滴状に分割^(*)した後、各種の方法でゲル化剤を作用させて得られる。ゾルをゲル化する方法は大別して三つに分けられる。

- (a) 脱水法(アルコールゲル化法)
- (b) アルカリゲル化法(アンモニアゲル化法、アミングル化法)
- (c) 過剰電解質添加法

(*) 出発溶液滴分割^[1]

核燃料製造分野でゾルーゲル法を利用して造る球状粒子のサイズは、一般のセラミックス分野での焼結体の原料としてのサブミクロン級の物に比べて、はるかに大きいミリ級から10 μm程度まである。しかも、それ自体が最終製品である場合もある。したがって、目標サイズでサイズ分布幅の小さい粒子が求められる。このためには、まずゾル等の出発溶液を大きさの揃った液滴に分割する。その分割に主として採用される方法は、二流体ノズル(内側のノズルから出発溶液を吹き出し、その周囲に第二の流体(空気または不活性液体)を流して分割を促すような二重構造のノズル)であり、その出発溶液の吹き出し圧力を振動させたり^[5]、ノズル自身を吹き出し方向あるいはそれに直角の方向に物理的に振動させて^{[6][7]}分割サイズを制御するような各種の振動ノズルが用いられている。このほか、球パック用の小径粒子製造等には、出発溶液吹き出し方向と直角の方向に第二の流体を流すシェアノズルを用いたり、出発溶液と混合しない分散媒中にエマルジョン化した後、ゲル化する方法も採られる。

(a) 脱水法

① アルコールゲル化法

ゾル滴中の水分を2-エチル-1-ヘキサンオール(2-EH)等のアルコールで抽出してゲル化する。アルコールにはゾルの合体や粘状化を防ぐための界面活性剤を

加える。この方法で製造された酸化物燃料は99%の密度になる^[2]。アルコールゲル化法による燃料粒子製造例を図-5に示す。

(b) アルカリゲル化法

① アンモニアゲル化法

アンモニアの作用によりゾル滴をゲル化する方法。SNAM (AGIP Nucleare S.N. A.-Milano, イタリア) 法や KFA (Kernforschungsanlage Jülich Institute für Chemische Technologie, 西ドイツ) のゲル化法及び改良SNAM法もこの方法である。この方法は外部ゲル化法でも用いられるもので、ゾル滴を気体中で形成し、アンモニアガス次いでアンモニア水でゲル化する場合^{[7], [8], [9]}と、有機溶媒中で形成し、アンモニア性有機溶媒次いでアンモニア水でゲル化する場合^[10]がある。ゲル調製例を図-6に示す。原研で開発されたゲル製造装置は、有機溶媒にゾルとの表面張力の大きい四塩化炭素が用いられている。この溶媒はゾルより比重が大きいため、通常の滴下ができず、ゾルを溶媒中に浮上させるという独特の液滴生成を行っている。装置を図-7に示す。

② アミングル化法

ゾル滴中のNO₃⁻をアミンで抽出してゲル化する。

(c) 過剰電解質添加法

過剰の電解質は粒子間で分子間力が支配的になるまで2層を圧縮して沈澱させるが、水和ゾルは安定であるため非常に大量の電解質を必要とする。したがって実用的ではない。

3.2 ゲル化法

ゾルでない液を出発溶液とし、加水分解等で直接ゲル化する方法。

① 内部ゲル化法

本法は出発溶液の中に低温でヘキサメチレンテトラミン (HMTA) を混合しておき、液滴とした後、高温にしてHMTAを分解してアンモニアを発生させ液滴のpHを上昇させてゲル化させる。最初オランダでKEMA(Noalaze Vennaotschap fot kevering van Electrotechnische Materian Netherlands, オランダ) - U (VI)-processとしてU系の粒子製造用に開発され、硝酸ウラニル溶液のNO₃⁻/U比を2以下に下げるためにUO₂等を添加する他、尿素を混合したものにHMTAを加えて出発溶液とする。ORNL (Oak Ridge National Laboratory, アメリカ)

リカ) をはじめ各国で応用され、現在の主要な方法の一つとなっている。ゲル化させる媒体としては、シリコンオイル、流動パラフィン等を使用し加熱されるが、気体の中を落下中にマイクロウェーブで加熱する方法も開発されている。内部ゲル化挙動の基礎的研究も多い。ウランのほか、トリウム、MOXへの応用も報告されている。製造フローを図-8に示す。

A. 装置

内部ゲル化法で使用される装置は、原料溶液からゲル粒子生成までを自動的に行える物が多く、一例を図-9に示す。

B. 試薬

原料溶液は濃縮した重金属硝酸溶液、溶液の早熟ゲル化を防ぐための尿素、ゲル化試薬（アンモニアドナー）にHMTAが用いられ、それぞれの試薬濃度と生成ゲルの状態に対する報告も多い。

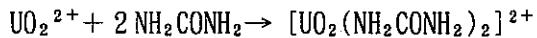
通常使用される濃度領域を下に示すが、目的サイズのゲル粒子を生成するために、出発溶液滴の分割の他に重金属濃度により制御する方法^[11]も報告されており、使用濃度領域も最適という値はないらしい。pHが5.5になるまでHMTAを添加する例もある^[12]。

硝酸ウラニル溶液 : U = 1 ~ 3 M, NO₃⁻ / U = 2 ~ 1.6程度

混合試薬 : HMTA / U = 1 ~ 2 (尿素はHMTAと等モル程度)

黒鉛ポアフォーマー = 0 ~ 45 g / 重金属イオン

尿素はウラニルイオンと錯体を造り、アンモニア又は水酸化物イオンの配位を妨害することで溶液の早熟ゲル化を防ぐ役割を持つ。錯体の形を下に示す。



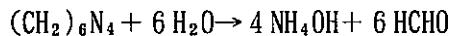
アンモニアドナーであるHMTAは、加熱により熱分解しアンモニアを発生するため、原料溶液はエチレングリコール等を用いて^[5]、0°C付近に冷却する必要がある。HMTA自身に関する報告^[12]によると、加水分解によるHMTA分解の半減期は尿素、ウラン濃度に依存せず、温度85°C、pH3.2で70分程度である。またHMTAはゲル同士の結合に必要なpH(3.4~5.2)を調製してウラニルトリマーを形成し、恐らくは分子間及び分子内水素結合によって安定なゲルの結合を促進する。この条件でゲル化時間は通常1分以内となる。

ポアフォーマーとして黒鉛が用いられるが、添加するとばい焼後多孔性粒子となり、添加しないと非多孔性となる。多孔性粒子は簡単に破碎することができ、ペレット化が容易であり、均等に分布したポアは熱伝導率を高くする。黒鉛の最適含有量は25~30 g/lと報告されている^[14]。

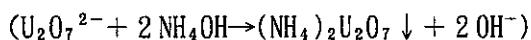
C. ゲル化

上記出発溶液滴分割と同様、原料溶液を一定振動数で振動するノズルを用いて分割球状化し、加熱したゲル化媒質中に落とす。液滴が加熱されると、溶液内に分散するHMTAが熱分解しアンモニアを放出するため、重金属イオンは加水分解し、水酸化物ゲルとなる。各反応式を示す。

- HMTAの熱分解反応



- ウラニルイオン（又は重ウラン酸イオン）の加水分解反応



ウラン濃度とHMTA及び尿素の濃度をパラメータにとった詳細な試験結果が報告されており^[11]、図-10は結果をまとめたものである。これによると高濃度のウランは1モル当たりに必要なゲル化試薬の量を低減化できる結果となる。いずれにしても追試は必要であるが、この結果は廃棄物処理の観点から、プルトニウム燃料に対する本プロセスの使用には高濃度溶液の使用が示唆される。

D. 洗浄

生成ゲル表面のシリコンオイルを除去するため、四塩化炭素で洗浄する。またゲル内部には残存試薬としてHMTA及び尿素、反応の副産物として硝酸アンモニウム及びホルムアルデヒドが含まれているため、これらの除去に、温水(95°C)で10分間^[5]、又は希アンモニア溶液(3%)中で15分間^[6]づつ数回洗浄する。

焼結後の物性値を比較すると、表-1に示すとおり、温水洗浄粒子はアンモニア洗浄粒子よりも低密度、低比表面積、高結晶サイズを示す^[2]。また、ゲル洗浄前後に希アンモニア溶液を浸透させると密度や比表面積は更に大きくなり、高密度の焼結粒子を製造できる^[15]。

高密度の粒子を得るにはゲルにアンモニアを浸透させる処理を検討する必要があるだ

ろう。実際に焼結処理を行うと密度は表-2のようになる。

E. 乾燥

洗浄したゲル粒子に含まれる水分及びアンモニアを除去するため、炉内の湿度制御を行なながら湿った空気雰囲気^[16]下、50～90°C^{[5], [7], [12], [15]}で乾燥する他、窒素雰囲気^[7]、通常空気雰囲気^[14]及びアルコールによる脱水^[16]も行われている。空気乾燥、湿った空気中、アルコール脱水によるUO₃ゲル粒子の結晶サイズが報告されている^[16]ので表-3に示す。

UO₃ゲル粒子の熱的分解特性は乾燥条件に依存しており、脱水、アンモニア放出のピーク温度も各々異なってくる。報告例を表-4に示す。

乾燥方法は酸化やUO₃の再結晶化温度（550°C^[12]）に影響しない^[16]ため、いずれの方法でも乾燥できるが、乾燥時間を短くするためにには放出ピーク温度が低い水蒸気乾燥又はアルコール脱水が適しているように思える。

F. 還元

乾燥ゲルの還元はH₂かNH₃雰囲気下、昇温速度1.5～5°C/分^[5]で500～900°Cの加熱を2～4時間行う^{[5], [15]}。

原料溶液に黒鉛ポアフォーマーを入れた場合には、ばい焼により除去する。ばい焼条件は空気雰囲気下、700～850°Cで24時間である^[14]。

G. 焼結

UO₂粒子の焼結はAr^[15]又はH₂^[5]雰囲気下、昇温速度600K/hで1100～1400°Cの加熱を2～12時間行う。焼結雰囲気はその他にAr-8%H₂、N₂-8%H₂等^[14]が報告されているが、焼結粒子にはさほど差はないように思える。

② 外部ゲル化法

本法の多くは、ゲル沈澱法（別名、ゲル支持沈澱法）と呼ばれるもので、セルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド等の高分子有機物を含む溶液を出発溶液とし、アンモニアの作用により沈澱を生成させると同時に粒子の形を高分子体のゲル骨格により球状に維持するのを特徴とする。主としてU系に適用され、NO₃⁻/Uを2以下にすることもある。この方法が開発された場所の名を取り、SNAM法とも呼ばれる。ただし、SNAMにおいてはゾル調製の後、アンモニアにより外部ゲル化を行うため、ここではゾル-ゲル法（狭義）のアンモニアゲル化法に区分している。

外部ゲル化法による燃料粒子調製フローを図-11に示す。

A. 装置

等サイズの液滴を垂直に振動するノズルから形成する。液滴は二方向から流出するアンモニアガス中を落下する間に表面を前固化され、アンモニア溶液に落ちても球形を維持する。反応槽のアンモニア溶液はアップフローになっており、ゲル粒子は反応槽内を流動する^[7]。装置の概略を図-12に示す。この装置では、ノズルの振動数は1000Hz、液滴径は0.3mmである。

B. 試薬

ウラン及びプルトニウムの硝酸塩溶液に、金属イオンの早期ゲル化を抑制するための緩和剤（尿素^[7]、ホルムアミド^[8]）、溶液の粘性を上昇させる増粘剤（ポリビニルアルコール^[8]、ヒドロキシエチルセルロース^[7]）及び増粘剤の分解防止剤（テトラヒドロフルフリルアルコール、4-HF）を加え出発溶液とする。

良好な結果を与える典型的な組成例を示す^[7]。

重金属硝酸塩	: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 = 210 \text{ g} / 1$, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 = 90 \text{ g} / 1$
尿素	: 150 g / 1
ヒドロキシエチルセルロース	: 1 g / 1
硝酸アンモニウム	: 280 g / 1

ゲル化に使われる試薬濃度はペレット特性にさほど影響を与えず、比較的広い領域を持つが、ゲル粒子の品質にはしきい値がある。

硝酸アンモニウム及び尿素が過不足すると次の影響がある。

- $\text{NH}_4\text{NO}_3 < 280 \text{ g} / 1$ ^[7]

粒子の形状や表面状態が悪化する。

- 尿素濃度高^[7]

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ - 尿素が沈澱し制御できない。この沈澱は溶液ごと煮沸すれば溶解するが、プルトニウムを含む原料溶液の場合ダスティーな粒子ができる。

- ポリマー無添加

沈澱は結晶状ウラン酸アンモニウムと含水酸化物に分離^[8]。

(添加するとアモルファス状態)

C. ゲル化

原料溶液の液滴をアンモニア溶液に滴下する。アンモニア溶液の濃度は通常 7 M の NH_4^+ レベルが使われ、1 パッチ単位で交換する方法（原子燃料工業（株））や、アンモニアガスのバブリングで 7 M に維持する方法^[7] 等がある。

ゲル化の反応はゾルーゲル法におけるものと同一である。

アンモニア濃度は焼結挙動やペレットの品質には影響しないが、生成する ADU 粒子の品質に影響する。14M のアンモニア濃度を使用した場合、ADU 粒子の表面層がはがれ易くなり、粒子欠損や乾燥後の粉塵形成を招き易くなる^[7]。アンモニア溶液の温度は 15~30°C の間では粒子やペレットの品質に影響しない。

D. 洗浄

硝酸アンモニウムや尿素を除去するため、7 M のアンモニア溶液で洗浄する。

硝酸アンモニウムの除去不足 → クラックを生じる。

" の除去過剰 → ダスティーな粒子となる。

E. エージング

ゲル化後、ゲルを熟成させるため、アンモニア溶液（7 M）中に数時間漬けておく。これを十分に行わないと粒子が乾燥時に収縮し、ばい焼後硬く、脆くなる。

高温、高アンモニア濃度 → エージング時間短縮

高密度ペレット製造においてエージングが制御段階となるため、アンモニア濃度、エージング時間、温度は十分検討する必要がある。

エージング例^[7]

アンモニア濃度 = 7 M、温度 = 80°C、エージング時間 = 3 時間

F. 乾燥

空気雰囲気 50°C

水とアンモニアを除去する。

G. ばい焼

Ar - 5% H₂ 雰囲気下、昇温速度 5 °C / 分で 700°C^[7]

窒素及び空気雰囲気下、600～650°C^[8]

H. 焼結

Ar - 5 %H₂雰囲気下、1600°Cで4時間

ガス雰囲気、昇温速度、温度、時間などは焼結にあまり影響しない^[7]。

原子燃料工業（株）における球状粒子の製造は、この外部ゲル化法である。濃縮ウラン（6%）の硝酸ウラニル溶液はPVA等の有機物質と混合し粘性を調製し、出発溶液となる。液滴はアンモニアガス層を通過してアンモニア水の中に入り球状ゲル粒子となる。

3.3 その他の方法

① 沈澱法

硝酸塩溶液中にアンモニアガスと炭酸ガスを吹き込んで得た沈澱物を粉末にする方法で、ゾルーゲル法とは異なる。ペレット製造原料用微粒子の製造技術であるAUC法及びAUPuC法では、炭酸ウラニルアンモニウム(AUC)またはこのUをPu(VI)で置き換えたAUPuCの結晶が平均粒径10 μmで長・短径比が3以下で角が丸く、この形が酸化物への転換後も保たれるための流動性(free-flowing)があることが原料として有用であるとされている^[11]。

② 溶媒蒸発法

硝酸塩溶液を高温カラム中に滴下（噴霧）することで脱水ゲル化する。

第二章 湿式顆粒製造試験計画 (セリウムによるコールド試験計画)

1. はじめに

現在開発中の高速炉の燃料はペレット型が主体であるが、この方法は乾式であるため、グローブボックス内へ核燃料物質が飛散し、バックグラウンドを上昇させるなどの原因となっている。これを低減するには製造工程の簡略化や自動化と共に、微粉末の飛散防止が挙げられ、これには硝酸塩溶液から直接酸化物を生成する湿式法が有効である。湿式法の例としては、Gel-process, Sphere-pacによる球状燃料の開発が日本、米国、欧州で行われている。

本試験では高速炉燃料製造の基礎として、ゾルーゲル法により $U-Pu$ 混合溶液 → $(U, Pu)O_3$ 湿潤ゲル球 → 還元焼結後の処理で $(U, Pu)O_2$ を直接製造する方法を検討するが、本計画書はホット試験に先立ち、設備の調整及び試験手順の確認のため、セリウムを用いたコールド試験を説明するものである。

2. ゾルーゲル法について

2.1 ゾルーゲル法の特徴

ゾルーゲル微粒子ペレット化は Th, U, Pu の酸化、炭化、窒化燃料ペレット化に応用できる工程であり、これらの製造は重金属の硝酸塩溶液を出発物質としている。ペレット法と比較して、工程の利点は次のとおりである。

- ・溶液から直接顆粒原料粉が得られるため、プロセスが単純
- ・湿式法であるため粉塵の発生が少なく、グローブボックス内への粉末飛散防止に有利
- ・遠隔操作が比較的容易であるため、燃料製造時の被曝低減化に有利
- ・生成粒子には優れた均質性が期待できる

またゾルーゲル法は原料溶液の調製により燃料組成をコントロールできること、およびばい焼粒子を成形・焼結加工によりペレット化が可能であり、球状粒子のまま焼結すれば球状燃料として得られるという製造における特性上、以下の応用ができる可能性がある。

- ・低密度、高密度燃料ペレット両者の原料製造
- ・バイパック燃料への適用
- ・窒化、炭化物燃料への応用
- ・TRU燃料への適用 (Np , Am , RE等を含む燃料)

ただしマイクロ加熱脱硝法等に比較し、溶液内反応を利用しているため、液体廃棄物の発生量が多いことが短所となる。

2.2 目的

プルトニウムを含む燃料は燃料サイクルの形成に本質的な影響を及ぼすほどの高い線量と毒性があるため、燃料製造のためには遠隔操作による製造が有利である。ゾルーゲル法はウラニウム燃料やMOX燃料に応用できる方法であり、その遠隔製造は既にアメリカ、欧州、日本（原子燃料工業（株））等で行われている。ペレット法と比較すると2.1で述べた長所を持ち、その中でも特に被曝低減化と工程の簡略化に有利であると考えられ、さらにTRU燃料にも応用できる可能性もある。そこで本試験ではMOX及びTRU燃料製造にたいしてゾルーゲル法の検討を行う。

遠隔操作及び工程の簡略化を行う場合、連続的な製造が必要となり、また被曝防止には閉鎖系での製造が必要となる。そのため本試験はこの条件を満足する装置の開発を第一目的とし、後のホット試験の必要条件を検討する。

2.3 各種ゾルーゲル法の概要

実際にU, Puをゾルーゲル法により、顆粒製造した例について文献調査を行い、表-5にまとめた。ゾルーゲル法は重金属硝酸溶液から直接、酸化物を製造するが、大きくは4つに分類することができる。表-5に示される方法はすべてゾルーゲル法の一種であるが、溶液をゾルに調製してからゲル化する方法を、特にゾルーゲル法と呼んでいる。

2.4 ゾルーゲル法の選定

各国で行われているゾルーゲル法について文献を調査した結果を表-6に示す。それによると内部ゲル化法および外部ゲル化法を中心に研究が進められているのが現状であることが分かった。

我々の当面の目標としては、TRU燃料のように多元素でかつ均質性を要求されるものではなく、Pu, U元素の調製体を得ることとする。各方法の中で、ゾルーゲル法はゾル溶液を出発物質とし、その調製が繁雑であること、ゲル化までのプロセスが長いことなどから、本試験においてはゾルーゲル法を検討対象から除くことにした。また溶媒蒸発法は顆粒の活性が低くプレスに適さないこと、粒径のコントロールが難しいことから対象から除外した。沈殿法は生成物質が粉末であるため、ダストの飛散が避けられないで対象から除外することにした。

残るゲル化沈殿法の二つの方法、内部・外部ゲル化法、両者の特徴を比較したのが表-7である。その結果、内部ゲル化法は粒子径の調製、及び生成ゲルの均質性に優れているため、検討対象とした。しかし内部ゲル化法はゾル溶液を低温に保つ必要があり、燃料の持つ発熱の問題で適用できない可能性があるため、まず内部ゲル化法の検討を行い、次いで粒子の調製は内部ゲル化法に劣るが、燃料の発熱を考慮しなくてよい外部ゲル化法について検討

を進めることにした。

3. 試験場所

プルトニウム燃料第一開発室 R-130

4. 試験方法

コールド試験を行い、内部ゲル化法による顆粒製造装置を開発する。試料にはセリウムを用いる。

Ceのゲル化条件を把握



連続的な顆粒製造装置の設計、製作及び開発

Pu, Uのゲル化条件を把握



Pu, Uによる連続顆粒製造試験

セリウムのゲル化条件を把握した後、ゲル化から洗浄、熟成までを連続的に行える装置を設計・製作するとともにPu, Uのゲル化条件を把握する。装置の検証が終了後、Pu, Uによる連続顆粒製造試験に移行する。

I. 内部ゲル化法による顆粒製造試験計画

1. 内部ゲル化法の特徴

内部ゲル化法、外部ゲル化法共にアンモニアによるゲル化を利用しているが、前者はアンモニアはガスや溶液という形ではなく、原料溶液中に始めから含まれているアンモニアドナー（ここではHMTA, hexamethylene tetramine）を用いる。この化合物は温度が上昇すると熱分解してアンモニアを放出し、それにより金属イオンが加水分解されるため、原料溶液は加熱により内側からゲル化することになる。内部ゲル化法の特徴は以下のとおりである。

- ① 生成した顆粒は変形し易く、プレスによるペレット化が容易である。
- ② アンモニアガスやアンモニア溶液を使用しないため設備が簡略化される。
- ③ 粒径は最大 $1000\mu\text{m}$ まで得ることができる。
- ④ 加熱によってアンモニア放出が起こるので原料溶液を 0°C 付近に維持しなくてはならない。
- ⑤ 爆発性生成物 NH_4NO_3 が発生し、その分解装置が必要である。

2. 試験目的

セリウムのゲル化条件を把握するため、原料溶液組成、反応温度等を変化させてのバッチ試験を行う。ゲル化条件が決定した後、現在の顆粒製造装置にて連続顆粒製造を試験し、その結果を基に連続製造、遠隔操作に適する装置を開発する。

3. 試薬

- A 硝酸セリウム溶液……試料（重金属硝酸塩）溶液
- B ヘキサメチレンテトラミン……ゲル化試薬（アンモニアドナー）
1, 3, 5, 7-Tetraazatricyclo [3.3.1.1]-decane, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 = 140.19$, 263°Cで昇華、水溶性（1.5mlの水に1.0g溶解）、0.2モル溶液でpHは8.4^[17]
- C 尿素……反応抑制剤
 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 60.06$, 水溶性、無色柱状晶
- D シリコンオイル……原料溶液加熱媒及び液滴整形用
分子構造の骨格は-Si-O-Si-O-からできており、Si原子にアルキル、アリールまたはそれらの誘導基が結合した側鎖を持ち、半無機半有機的構造である。
耐熱性、耐老化性、耐薬品性、不揮発性
- E アンモニア溶液……洗浄用（3M），エージング用及び試料溶液調製用
- F 四塩化炭素……シリコンオイル洗浄用

4. 試験方法

試験は図-8のフローに従い進め、以下の課題に対して行う。

① 原料溶液

・原料溶液組成変化

試料溶液のゲル化速度は反応溶媒（HMTA+尿素）濃度とウラン濃度の比により決定されるため、反応溶液組成を表-8に従い変化させる。

・原料溶液のpH調製

実際の原料溶液は硝酸溶液であり高い酸濃度を持つため、アンモニアにより中和する。ゲル化に用いるアンモニアドナー（HMTA）を少なくするため硝酸ウラニル溶液のpHを検討する。

② ゲル化

・原料溶液流入速度（液滴径）

生成する顆粒の粒形はおおよそ試料溶液の液滴径で決定できる^[11]。よってペリス

ターポンプから反応槽へ流入される試料溶液滴の粒径を流入速度から求める。

$$\text{液滴径 (半径cm)} \approx (\text{流入速度 (ml/sec)}) / \text{液滴数 (個/sec)} \times 3 / 4 \pi)^{1/3}$$

・熱媒（シリコンオイル）温度

ゲル化速度は反応溶媒温度によっても影響を受けるので反応温度を80～100°Cで変化させる（表-8参照）。

・熟成時間

加熱したシリコンオイル中でゲルの熟成を行い、加水分解が十分に行われるために必要な温度及び時間を決定する。

③ 生成ゲルの洗浄及びエージング条件

・洗浄

オイルから取り出したゲルの表面にはシリコンオイルが吸着しているので、四塩化炭素等の有機溶媒で洗浄、除去する。またゲルの内部には水溶性の物質として硝酸アンモニウム、ホルムアルデヒド、尿素、未反応のHMTA等が残存するため、温水による洗浄を行い除去する。洗浄溶媒及び洗浄時間を決定する。

・エージング

ゲル球を洗浄後、さらにNH₄OH(7M)でエージングを行えば、ゲルが更に高密度になり、後の加熱処理が容易になる^[18]ため、エージング時間を検討する。

④ (乾燥、還元、焼結)

乾燥、還元、焼結処理は連続製造装置を開発後に行うため、ここでは検討しない。

ただし、セリウムにおける乾燥、還元、焼結処理は以下のように報告されているため、各々の値に準じて後の試験にて行う。

乾燥処理は普通の外熱方式(～150°C)よりもマイクロウェーブによるゲル球の内熱が効果的である^[18]。H₂-Ar雰囲気中、還元反応は800°C、焼結は1400°Cで略完了するが、5°C/minの速い昇温速度では粒子にクラックを生じ、特に430～550°Cで著しい^[18]。以上より、昇温速度3～4°C/min(430～550°Cでは1°C/min)で1400°Cまで熱処理する^[18]。

以上の条件が決定した後、ゲル化沈澱法を目的として試作された装置に適用する。

5. 試験水準

最適顆粒粉末を調製するために、重金属硝酸塩溶液濃度、ゲル化試薬(HMTA)濃度、反応温度を条件として試験を実施する。ウラニウムにおけるゲル化フィールド^[11]が報告されているので、これを参考とする。

6. 顆粒製造装置

現段階の顆粒製造装置の概略図を図-13に示す。Aは原料溶液槽で、ここからペリスターポンプによってEの反応槽に原料溶液を送り、ノズルを通して液滴にする。ゲル化が終了後、ゲルをJの洗浄槽に送り四塩化炭素、温水、アンモニア溶液で順次洗浄し、さらにエージングを行う。最後に洗浄したゲルをLのバスケットで捕集する。

II. 外部ゲル化法による顆粒製造試験計画

1. 外部ゲル化法の特徴

U(VI)硝酸溶液を還元せず、そのままNH₃ガスまたはNH₄OH溶液中に滴下球状化し、外部から球内に拡散するアンモニアの作用によりUO₃を析出ゲル化させる方法である。ここでSNAM法を例にとると、ノズルから滴下した原料溶液は落下中にNH₃ガスとの反応で表面がゲル化し、球形を保ったままNH₄OH溶液中に落ちる。そしてこの中で数時間放置してゲル化を内部まで進行させる。外部ゲル化法の特徴は以下のとおりである。

- ① 最大1200 μmの粒径が得られる。
- ② 粒径のばらつきが小さい。
- ③ 廃棄物の発生量が多い。
- ④ UO₂顆粒のプレスは粒子にクラックが入り易い。
- ⑤ 爆発性のNH₄N₃O₃が発生し、その処理が必要。

2. 試験目的

Ceのゲル化条件を把握するため、原料溶液組成を変化させてのバッチ試験を行う。ゲル化条件が決定した後、現在の顆粒製造装置(図-13)にて連続顆粒製造を試験し、その結果を基に連続製造、遠隔操作に適する装置を開発する。

3. 試薬

- A 硝酸セリウム溶液……試料溶液 0.5~1.0M Ce(NO₃)₃
- B アンモニアガス……ゲル化試薬
- C アンモニア溶液……ゲル化試薬、洗浄用(3M)及び熟成用

- D 水溶性ポリマー（ポリビニルアルコール, PVA）……5～10 g／l, 粘性上昇用
- E 安定剤（tetrahydrofurfurylalcohol, 4-HF）……5～30 v/o, ポリマーの安定剤

4. 試験方法

試験は図-11のフローに従い進め、以下の課題に対して行う。

① 原料溶液

- ・硝酸塩濃度

試料溶液のセリウム濃度を表-9に従い変化させ、ゲル粒子製造に最適の金属濃度を把握する。

- ・原料溶液のpH調整

実際の原料溶液は硝酸溶液であり高い酸濃度を持つため、アンモニアにより中和する。

- ・ポリマー濃度

原料溶液がアンモニア溶液に着水した後、球形を保持できる程度のポリマー濃度を決定する。原子燃料工業（株）で行われている外部ゲル化法ではPVAを16 g／l 添加しているが、PVAの粘度が分からないので、PVAの粘度と濃度の関係を調べる必要がある。

② ゲル化

- ・アンモニア濃度

反応が進行すると反応槽のアンモニア濃度は徐々に低下するため、加水分解能も低下が予想される。したがって、アンモニア溶液の濃度を変化させ、ゲル化状態が高濃度、低濃度で変化するかを調べる。

- ・アンモニアガス露出時間

着水の衝撃による液滴の変形を防ぐため、液滴にアンモニアガスを吹き付けて溶液表面をゲル化する。液滴がアンモニアガスを通過する時間は、ノズルからアンモニア溶液の水面までの距離により調節できるが、時間を長くとると加速も大きくなり、着水の衝撃も大きくなるため、ゲルが球状を保持するための条件を決定する。

③ 生成ゲルの熟成、洗浄及びエージング条件

- ・熟成時間

アンモニア溶液中でゲルの熟成を行い、加水分解が十分行われるために必要な時間及び温度を決定する。

- ・洗浄

ゲルの内部にはアンモニア、硝酸アンモニウム、PVA、4-HF等が残存するため、温水による洗浄を行い除去するための時間を決定する。

④ (乾燥、還元、焼結)

乾燥、還元、焼結処理は連続製造装置を開発後に行うため、ここでは検討しない。ホット試験における各々の処理条件は文献^[7], ^[16], ^[18]を参考に検討する。

以上の条件が決定した後、ゲル化沈澱法を目的として試作された装置に適用する。

5. 試験水準

最適顆粒粉末を調製するために、原料溶液（重金属硝酸塩）濃度、ゲル化試薬（アンモニア溶液）濃度、ポリマー濃度、熟成時間等を条件として試験を実施する。

現在、コールド試験としてウランの代用にセリウムを用いているため、セリウムのゲル化条件を検討する必要がある。そこで、原料溶液の組成や加熱温度をパラメータにとりセリウムによる試験水準を決定した（表-9 参照）。

6. 試験スケジュール

内部ゲル化及び外部ゲル化試験のスケジュールを表-10に示す。

第三章 湿式顆粒製造試験報告 (内部ゲル化法によるコールド試験報告)

1. はじめに

ホット試験に先立ち、セリウムを代用したコールド試験を行い、ゲル化状態及び条件を検討した。ゲル化法には内部ゲル化法を用い、試薬濃度、組成、反応温度等をパラメータとし、セリウムのゲル化挙動を確認したので報告する。

2. 試薬

2.1 試薬

- 1) 硝酸セリウム溶液……試料（重金属硝酸塩）溶液
- 2) ヘキサメチレンテトラミン……ゲル化試薬（アンモニアドナー）
1, 3, 5, 7-Tetraazatricyclo [3.3.1.1]-decane, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 = 140.19$, 263°Cで昇華、水溶性 (1.5mlの水に1.0g溶解), 0.2モル溶液ではpHは8.4
- 3) 尿素……反応抑制剤, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 60.06$, 水溶性、無色柱状晶
- 4) シリコンオイル……原料溶液加熱媒及び液滴整形用
分子構造の骨格は-Si-O-Si-O-からできており、Si原子にアルキル、アリールまたはそれらの誘導基が結合した側鎖を持ち、半無機半有機的構造である。耐熱性、耐老化性、耐薬品性、不揮発性
- 5) アンモニア溶液……洗浄用 (3M), エージング用及び試料溶液調製用
- 6) 四塩化炭素……シリコンオイル除去用

2.2 試験水準

最適顆粒粉末を調製するために硝酸セリウム濃度、ゲル化試薬 (HMTA) 濃度、反応温度を条件として試験を実施した。ウラニウムにおけるゲル化フィールド (図-10参照) が報告されているのでこれを参考とし、セリウムにおける内部ゲル化試験を行った。表-11に使用した試験パラメータを示す。

3. 結果

結果をゲル化フィールドダイヤグラムの形で図-14に示す。○が固化ゲルを表し、×が粘液状ゲルを表す。セリウム濃度が1.4~1.7M, HMTA/Ce比が1.0~1.6の領域でゲルが固化したが、その周辺領域では固化せず、また固化する領域においても非常に再現性が悪かった。

通常ゲル化しない場合の反応は、原料溶液を注入と同時に激しく気泡を発生（HMTAの熱分解によるものと考えられる）し始め、溶液は急激に茶褐色沈殿へと変化した。注入後約3分間で急激な気体の放出は終り、以降断続的に沈殿から気体（水蒸気と思われる）が発生した。生成した粘液状ゲルは非常に軟らかいため取り扱いは困難である。これをさらに長時間加熱した場合、粘度がさらに高くなり、見かけ上硬くはなるが、球形を維持するほどの硬度は得られず、形状は凸凹の繊型でゲル化途中の合体により大きさも不揃いであった。

一方、ゲルが固化した場合、次のような現象となる。

注入時 溶液流入直後に白濁し始める。

1分後 ほぼ球形の硬めの白色ゲルが得られた。

（気泡が少量ずつ連続的に発生。）

2分後 ほぼ球形の硬いゲルが得られた。

（気泡は連続的に発生。）

3分後 同上

（ゲルが褐色に変化し始めた。）

4分後以降 褐色の硬いゲルが得られた。

（気泡発生部分の形状変化のため球形から歪んでくる。）

以上のように、ゲルが固化する場合は反応は3分程度で終了した。

4. 追加試験及び結果

セリウムによるゲル化は通常粘液状ゲルとなり、シリコンオイル中で固化しない。仮に固化（図中の○印）しても、非常に再現性が悪く、再試験ではほとんどの場合固化しなかった。

そこで生成ゲルの固化条件を検討するため、次の試験を行った。

① 高濃度原料溶液試験

図-14において、高セリウム濃度領域でゲルが固化することから、濃度の高い原料溶液(>1.5M Ce)を用いてゲル化を試みた。

- ・原料溶液を冷蔵庫で冷却している間に白色の沈殿が析出した。これを加熱（約40°C）したら再び溶液にもどったことから、HMTAまたは尿素の析出と思われる。したがって、飽和に近いHMTAを含む溶液は低温での保持はできない。
- ・原料溶液を室温（約30°C）で放置すると沈殿が生じた。沈殿は針状透明結晶で、これは硝酸セリウム溶液と混合することによって飽和に達したHMTAの析出と思われる。文

文献^[13]によると、HMTAはゲルの構造剤として挙動する。そのためHMTAの析出が加水分解と共に起こらないとゲル化しないのかも知れない。

- ・この試験の結果はいずれも粘液状ゲルとなり、固化は起こらなかった。

ゲルが固化するか否かは、溶液濃度に依存しないことがわかった。また高濃度の原料溶液を用いた上の試験において、粘液状沈殿を高温（110°C）で長時間（15分以上）加熱して過剰の水を除去することにより、沈殿は固めの状態になることが分かった。またゲルが冷却してゆく過程で、徐々に固化し始めたので、ゲル化直後に冷却すれば球状のまま硬いゲルが得られるのではないかと考え試験した。

② 生成粘液状ゲルの冷却試験

- ・リキッドゲルは放置して低温になると塊状のまま固化する。この塊を加熱（100°C前後）すると再び軟化するため、この塊のマトリクスもHMTAまたは尿素と考えられる。

以上の試験結果から、固化したゲルのマトリクスは水酸化セリウムではなく、HMTA又は尿素である疑いが明らかになってきた。このことはゲルの乾燥試験及び洗浄試験からも示された。

③ ゲルの乾燥試験

- ・粘液状沈殿を加熱すると、水分が蒸発した後、HMTAの分解によるアンモニアが気体としてゲルから放出する。さらに加熱すると有機物の発火が起こり（HMTA、尿素及び硝酸アンモニウムによるものと推察される），残存物は黄白色の粉末であることから、二酸化セリウムらしい。体積も大幅に小さくなることからもHMTA（又は尿素）がマトリクスであることが分かる。

④ ゲルの洗浄試験

- ・ゲル化した粒子を四塩化炭素で洗浄後、希アンモニア溶液で洗浄・熟成したところ、大部分のゲルが溶けて（分解）粉末状の沈殿となってしまった。水酸化セリウムは水に殆ど溶けないことからゲルのマトリクスは残存するHMTAまたは尿素であるらしい。セリウムは細かい粉末として析出し、ポリマーを形成しないらしい。

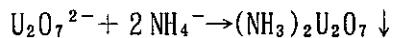
5. 考 察

- ① セリウムがシリコンオイル中で固化したのは、有機物（HMTA又は尿素）の析出であると考えられる。乾燥及び洗浄試験の結果から、固化したのは析出した有機物間に水酸化セリ

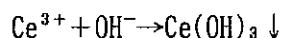
ウムが挿まれた物であった事が類推できる。

セリウムが固化しない理由は次のように考えられる。

まずウランとセリウムの反応を比較してみる。ウランとアンモニアの反応は下式である。



一般には $\text{UO}_2^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_2 \downarrow$ の表現が取られているが、実際にはアンモニアイオンとの反応で重ウラン酸アンモニウム(ADU)が沈殿する。これに対しセリウムは、アンモニアと錯体を形成せず、反応は水酸化物イオンのみと進行する。



上記反応においてCeは OH^- との反応のみであるためアンモニアの解離反応に律速される。したがって、HMTAが必要である。

↓

- ゲル化領域が狭くなる。
- ゲル化に時間がかかる。

また生成した水酸化セリウムは、ゲル化の時間を確保できないため、非常に細かい粉末状となる。

したがって、湿式顆粒製造という目的において、セリウムはウランの代用とはならないことが分かった。しかし、今回の結果はTRU元素を対象とした場合、プルトニウムやネプツニウムは溶液状態ではアクチニルイオンを形成せず、セリウムと同様に単離イオンで残存することから、MOX及びTRU燃料製造に重要な知見を与えていた。ウランは水酸化物としてマトリクスを形成することは多くの顆粒製造試験で示されているが、プルトニウム及びネプツニウムはセリウムと同様、粉末状で析出するため、MOX燃料のプルトニウム含有量等は高くできなくなる恐れがある。このことはMOX試験での課題となる。

- ② セリウムを用いて湿式顆粒製造試験を行ったが、セリウムによるゲルは固化せず、粉末沈殿となって析出した。これは上記①で述べたようにウランとセリウムのアンモニアに対する反応が異なるためと考えられる。したがって、セリウムはウランの代用として適切ではなく、これ以上セリウムを用いる試験を続けても有効な知見は得られないと判断し、ウ

ランによるホット試験へ移行する。試験はグローブボックス内で行うため、当初は図-15に示すような簡易装置を使用する。この装置を用いてウランのゲル化フィールドダイヤグラムを作成するとともに、ウランのゲル化に必要な条件を把握し、連続・自動装置作成へのステップとする。

以上をセリウムを用いた顆粒製造試験の報告とし、引き続きウランを使用する試験へ移行する。

6. まとめ

- ① セリウムを用いた試験で得られたその他の知見としては、第一に装置改良の必要性である。現装置では反応槽の攪拌能力が弱いため、ゲルが熱媒であるシリコンオイル内を数秒で落下してしまい、反応・熟成時間を確保できない。またゲルが反応槽の底に沈着してしまい、遠隔操作で洗浄槽へ送る事ができない。仮に攪拌能力を上げても固化前にゲルが変形し、内部ゲル化法の利点を活かせない恐れがある。そのため、反応槽に根本的な改良を施した、改良装置の設計・製作を行う。第二に廃液処理の問題が生じた。内部ゲル化法はゲル化にシリコンオイルを使用するため、ゲルの洗浄には四塩化炭素を用いているが、四塩化炭素は処理が困難であり、蒸留精製装置等の開発、あるいは四塩化炭素に代わる有機溶媒の選定が必要である。
- ② 現試験装置では、シリコンオイルを使用した場合、攪拌が十分にできないため、ゲルの熟成時間を確保できないという問題があった。そのため新たに内部ゲル化法に適した装置を開発する必要が生じた。装置の改良には次の問題をクリアしなければならない。
 - 1) 反応、熟成時間の確保
 - 2) 反応槽からのゲルの取り出し
 - 3) シリコンオイルの精製
 - 4) ゲルの乾燥までを自動化

1) は液滴の落下速度が速いために生じた問題であるが、反応槽を長くし、また熟成槽を設けることで解決できる。現装置では攪拌能力が弱く自動では取り出せないため、2) の問題が生じたが、ベルトコンベア又はワイヤーによる分離取り出しが可能と思われる。また試料を現装置に適用した際、シリコンオイルが徐々に濁ってきたため3) の問題が生じた。これはシリコンオイルを水に通して水溶性成分を除去するか、フィルタリングで解決できるだろう。4) は乾燥装置の取り付けが必要になる。以上の条件で改良した装置の図案を図-16に示す。

7. 今後のTRU燃料等調製に向けての課題

MOX燃料は²³⁹Puを含み高線量を持つため、被曝低減化の点から製造工程の簡略化及び自動化が必要となる。これらの問題に対する各方法の比較を表-12に示す。

ゾルーゲル法はゾル調製が繁雑であるため、工程の簡略化に適さなく、自動化も困難が予想される。またゾル調製による廃棄物の量も無視できない。内部及び外部ゲル化法は硝酸塩溶液から直接ゲル化できるため、簡略化に適しているが、内部ゲル化法はシリコンオイルを使用しており、その洗浄に四塩化炭素を用いるため、廃液の処理に工夫を要する。また外部ゲル化法はアンモニアガスによる前固化を付加する場合、廃棄物量が高くなる可能性を持っている。次に実証性を比較してみると、いずれの湿式法によってもプルトニウムは粉末状で析出し、ウランと固溶しない可能性があるが、実際には各方法によるMOX燃料製造の報告例は数多くあり、実証性は充分だと考えられる。しかし、プルトニウム含有量が高くなると、高線量のため溶液温度が上がり、内部ゲル化法は適用できない可能性もあり、実証性の判断は困難である。

製品を球状粒子のプレス成形用と考えるなら、燃料粒子の均質性はプレス処理では殆ど問題にならなくなるため、プロセスが最も簡単な外部ゲル化法が最も適当と考えられる。

また、TRU燃料への適用性を考えた場合について、その問題点を以下に整理する。

① 高線量

第一章で述べたように、既にPu(MOX)燃料が製造されている以上、TRUにおいても技術的には可能と思える。ただし、線量の問題は更にドラスチックに影響してくるため、自動化及び遠隔化はより重要になる。

② 熱放出

内部ゲル化法においては高温で熱分解するアンモニアドナー(HMTA)を使用するため、試料の温度制御が困難になってくる。

③ 粉末状ゲルの生成

第三章の考察で述べたように、セリウムはアンモニアとの反応で粉末状沈殿を析出した。これと同様に、TRU燃料でも生成ゲルは粉末状となり、粒子の乾燥時に粉塵の発生が予測される。ウランは溶液中でウラニルイオンとして挙動し、ゲル化はアンモニアとの反応で重ウラン酸アンモニウム(ADU)を生成するのに対し、セリウムはセリウムイオンで存在し、ゲル化は水酸化物イオンとの反応で水酸化セリウムを生成する。セリウムはアンモニアの解離が律速となるため粉末状で析出し、沈殿はポリマー化しないものと考え

られる。対象TRU (Np, Am, Cm等) 元素はセリウムと同様、溶液中で単体イオンとして存在するため同じ問題が発生するだろう。

TRU燃料製造では以上の問題点の解決手段を検討しなければならない。

参考文献

- [1] 技術情報サービス懇談会(ATIS), ゾルーゲル法の現状と展望, ゾルーゲル法リポート刊行会(1992).
- [2] C. W. Turner, Colloid chemistry and its application to the production of recycled fuels by sol gel processes, Atomic Energy of Canada Limited (AECL-8062) 65p (1986).
- [3] C. Ganguly, Sol-gel microsphere pelletization process for fabrication of high density ThO₂ blankets and ThO₂-based PHWR fuels, Trans Indian Inst Met 41 (3) 219-230 (1988).
- [4] ゾルーゲル法によるPuO₂-UO₂の製造, PNCT-3151 (1969).
- [5] A. S. Abdel-Halim, N. Belacy, H. F. Aly, T. Khalil, Physico-chemical characteristics of uranium oxide microspheres produced by internal gelation, Isotopenpraxis 26 (11) 524-529 (1990).
- [6] S. Suryanarayana, N. Reghu, V. R. Ganatra, V. N. Vaidya, and D. D. Sood, Preparation of fine microspheres of uranium dioxide by internal gelation-jet entrainment technique, US DOE Rep (CONF-8612121) 403-405 (1986).
- [7] A. Smolders and R. Gilissen, A process for the fabrication of (U, Pu)O₂ fuel pellets from microspheres made by external gelation, High Tech Ceram Part C 2849-2860 (1987).
- [8] B. Stringer, P. J. Russell, B. W. Davies and K. A. Danso, Basic aspects of the gel-precipitation route to nuclear fuel, Radiochimica Acta 36 (1/2) 31-36 (1984).
- [9] A. G. Facchini, Plutonium conversion by the Gel-Supported Precipitation (GSP) process at the ENEA-EUREX reprocessing plant, Radiochimica Acta 36 (1/2) 43-46 (1984).
- [10] 山岸 滋, 高橋良寿, ゾルーゲル法による(Th, U)O₂燃料製造, JAERI-M 85-127 (1985).
- [11] V. N. Vaidya, S. K. Mukerjee, J. K. Joshi, R. V. Kamat and D. D. Sood, A study of chemical parameters of the internal gelation based sol-gel process for uranium dioxide, J Nucl Mater 148 (3) 324-331 (1987).
- [12] A. F. Bishay, A. S. Abdel-Halim and M. F. Abadir, Kinetics of thermal decomposition of gelled UO₃ microspheres, J Therm Anal 32 (6) 1877-1881 (1987).

- [13] Charles M. King, R. Bruce King, A. Ronald Garber, Major C. Thompson, and Bruce R. Buchanan, New insights into uranium (VI) sol-gel processing, US DOE Rep (WSRC-MS-90-116) 22p (1990).
- [14] C. Ganguly, U. Basak, V. N. Vaidya, D. D. Sood and P. R. Roy, Sol gel microsphere pelletisation of UO_2 and UO_2 - PuO_2 pellets of PHWR fuel specification using internal gelation process, Conf Proc 2nd Int Conf CANDU Fuel 1989.
- [15] A. S. Abdel-Halim, Y. K. Afifi, K. A. El-Adham, Fabrication of UO_2 microspheres by the hydrolysis process, Powder Metall Int 19 (5) 22-24, 26 (1987).
- [16] A. S. Abdel-Halim, Y. K. Afifi and N. Afify, Effects of drying conditions on thermal decomposition behaviour of UO_3 gel microspheres, J Therm Anal 32 (4) 1071-1079 (1987).
- [17] The merck index, 9th edition.
- [18] C. Ganguly, Sol-gel microsphere pelletisation of ceramic nuclear fuels, Materials Science Forum Volumes 34-36 845-849 (1988).
- [19] AMANUMA TSUYOSHI, OBATA NAOMI, SHIMIZU SHICEO, MAKINO ISAMU, 名大・工, 原燃工, ダイキン工業, Gel processによる球状 UO_2 の製造, (1982).

表-1 洗浄条件による UO_3 粒子の物性値^[2]

洗浄条件	密度 (Mg/m ³)	比表面積 (m ² /g)	結晶サイズ (Å)	色
温水洗浄	1.5	2.77	410	黄色 不透明
アンモニア洗浄	2.1	9.96	110	オレンジ 透明
洗浄前アンモニア 浸透(12時間)	3.2	15.25	85	茶色 透明
洗浄後アンモニア 浸透(12時間)	2.8	7.65	155	オレンジ 不透明

表-2 洗浄条件による UO_2 焼結粒子密度^[15]

洗浄条件	焼結密度(Mg/m ³)
温水洗浄	8.2
アンモニア洗浄	9.5
洗浄前アンモニア浸透(12時間)	10.2
洗浄後アンモニア浸透(12時間)	9.2

表-3 乾燥条件によるゲル粒子の結晶サイズ^[16]

乾燥条件	結晶サイズ
炉内空気乾燥	110Å
水蒸気乾燥	512Å
アルコール脱水	496Å

表-4 TG及びDTAによる脱水ピークとアンモニア放出ピーク温度^[16]

乾燥条件	脱水ピーク温度	アンモニア放出ピーク
炉内空気乾燥	250°C	250~300°C
水蒸気乾燥	120°C	220~300°C
アルコール脱水	120°C	200°C

表-5 ゾル-ゲル法の概要

方法	概要
ゾル-ゲル法	硝酸塩溶液中の溶質がコロイドレベルにまるまで成長させて水酸化物ゾルを調整し、脱水、アルカリまたは電解質添加等の処理でゲル化する。
ゲル化沈澱法 内部ゲル化法	硝酸塩溶液に安定剤として尿素を加え低温に保持し、これにアンモニアドナー（例えばヘキサメチレンテトラミン(HMTA、 $(CH_2)_6N_4$ ））を添加する。この混合溶液を加熱した有機分散媒中に滴下し、球状ゲル化する。
	硝酸塩溶液を還元せず、そのままNH ₃ ガスまたはNH ₄ OH溶液中に滴下球状化し、外部から球内に拡散するアンモニアの作用により水酸化物を析出ゲル化させる。
溶媒蒸発法	硝酸塩溶液の液滴を高温カラム中に滴下、または噴霧して脱水ゲル化する。
沈澱法	硝酸塩溶液にアンモニアガスと炭酸ガスを供給して得られた沈澱物を脱水および還元により酸化物に転換する。

表-6 各国で行われているゾル-ゲル法

方法	概略	国
ゾル-ゲル法	酸化トリウムベースの核燃料の遠隔製造 (U, Pu)O ₂ 燃料製造を目的にUO ₂ の高密度塊状粒子 製造試験 基礎研究、技術開発	アメリカ 日本(PNC) 欧州諸国
ゲル化沈澱法 (内部ゲル化法)	U、Th、Puの酸化物、炭化物、窒化物ペレット製 造試験 (U, Pu)N、(U, Pu)Cペレット製造試験 (U, Pu)O ₂ ペレット製造試験 UO ₂ ペレット製造試験	インド 西独、フラン ス他 旧ソ連 日本、アメ リカ他
(外部ゲル化法)	ゲル球状粒子充填燃料の実用化試験 アクチノイド酸化物ペレット製造試験 MOX球状粒子製造	イギリス イタリア 西独、スイ ス他
溶液蒸発法	球パック用UO ₂ 微粒子製造に噴霧乾燥法を使用	インド
沈澱法	AUC法(Ammonia Uranyl Carbonat process)を基礎 とし、Pu、U混合転換に応用	西独

表-7 内部ゲル化法と外部ゲル化法の比較

	内部ゲル化法	外部ゲル化法
長所	<ul style="list-style-type: none"> ・試薬の混合によるゲル生成用の原料溶液調整が容易 ・液滴径及び原料溶液組成のどちらも粒子径を調整できる ・生成ゲルの組成の調製が簡単 ・MOXの組成が均質 	<ul style="list-style-type: none"> ・ノズルを用いて液滴径を調整できる ・プロセス自体が簡単、確実で能率も高い
短所	<ul style="list-style-type: none"> ・原料溶液が化学的に不安定で、液温や含水量の調整が必要 ・有機溶剤の洗浄が必要であり、廃棄物量が増加 	<ul style="list-style-type: none"> ・大径のゲルでは組成の均質性に不安 ・原料溶液に含まれるポリマーの処理が困難 ・ポリマーが放射線により劣化する

表-8 内部ゲル化法における試験パラメータ

セリウム(M)	$\frac{[HMTA, Urea]M}{[Cerium]M}$	反応温度(℃)	組み合わせ
0.8	1.8~2.2	80	9
1.0	1.5~2.0	90	9
1.2	1.2~1.6		9
1.4	0.9~1.4	100	9
試験水準	(4種)	(3種)	計36通り

表-9 外部ゲル化法試験パラメータ

Ce(M)	NH ₄ OH(M)	polimer(g/l)	
0.5	2.5	5	
0.6	3.0	7.5	
0.7	3.5	10	
3通り	3通り	3通り	計27通り

表-10 コールド試験スケジュール

	平成4年 4月 5月 6月 7月 8月 9月 10月 11月 12月 1月 2月 3月 4月 5月 6月 7月	平成5年
内部ゲル化試験		↔
外部ゲル化試験		↔
反応溶媒濃度変化 反応温度変化 試料溶液濃度変化	↔ 内部ゲル化試験	↔ 外部ゲル化試験
乾燥、洗浄条件試験	↔	↔
装置設計	↔	↔
装置製作		←
試験計画書	○ コールド 試験計画	○ ホット試 験計画
報告書		○ 外部ゲル化ま とめ(コールド)
変更申請		←
文献調査		○ 文献レビュー

表-11 内部ゲル化法における試験パラメータ

Ce濃度(M)	[HMTA]M [Ce]M	反応温度(°C)
0.7	2.0~2.5	80~100
0.8	1.5~2.5	
1.0	1.0~2.5	
1.2	1.0~2.0	
1.4	1.0~2.0	
1.5	1.0~2.0	
1.6	1.0~1.5	
1.7	1.0~1.5	
1.75	1.0~1.5	
1.8	1.0~1.5	

表-12 MOX, TRU燃料に対する各燃料粒子製造法の評価

項目	方法 ゾル-ゲル法	ゲル化法	
		内部ゲル化法	外部ゲル化法
工程の簡略化	×	○	○
廃棄物の量	×	△	△
粒子の均一性	○	○	△
実証性	○	○ (MOX) ? (TRU)	○

表は次のように評価した。

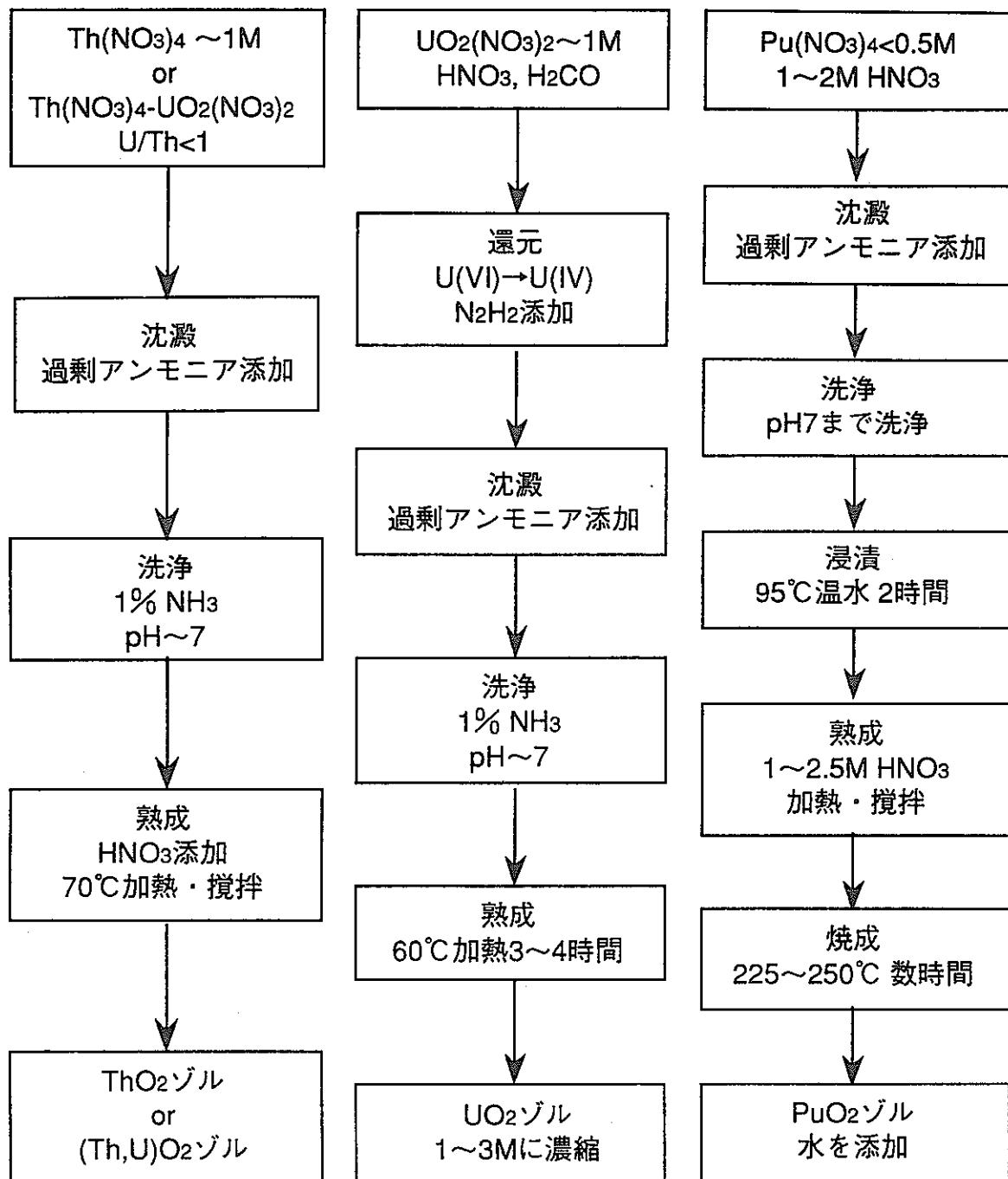
○：有利である

△：長所短所をあわせ持つ

×：不利である

?：実証例がない

各方法は各項目に対して

図-1 分散法による ThO_2 , $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$, PuO_2 ゾルの調製例^[2]

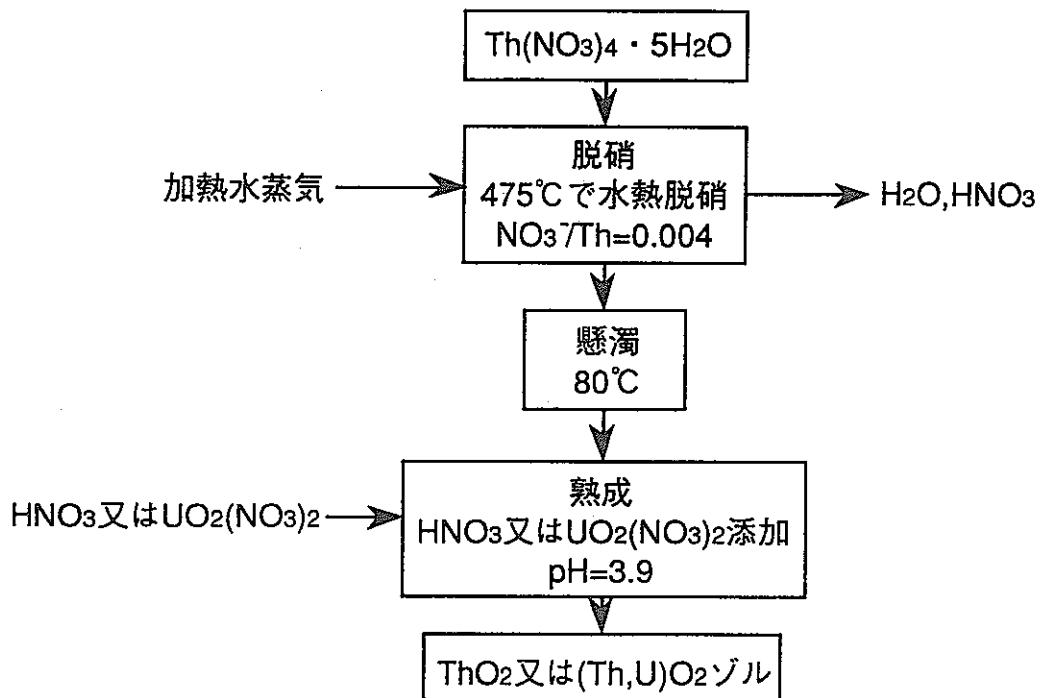


図-2 水熱脱硝法による調製例

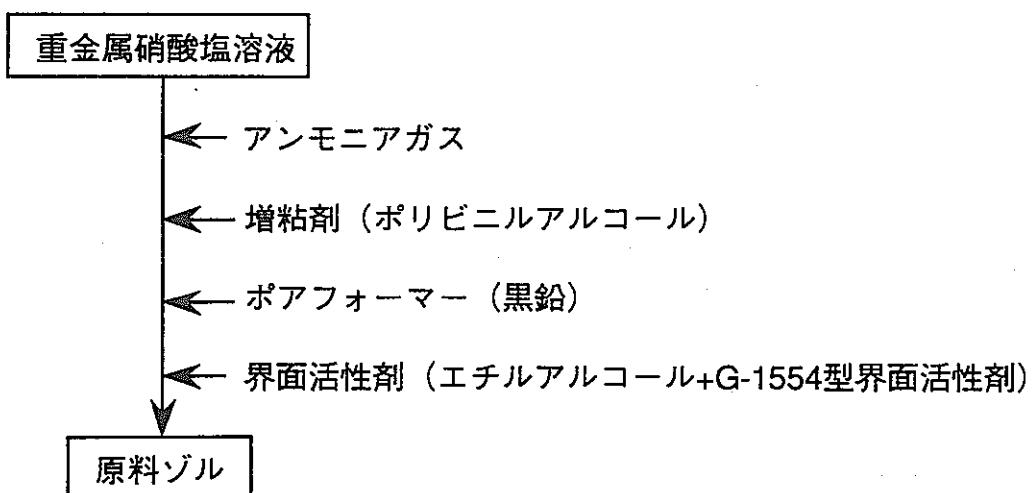


図-3 アンモニア添加法によるゾル調製例^[3]

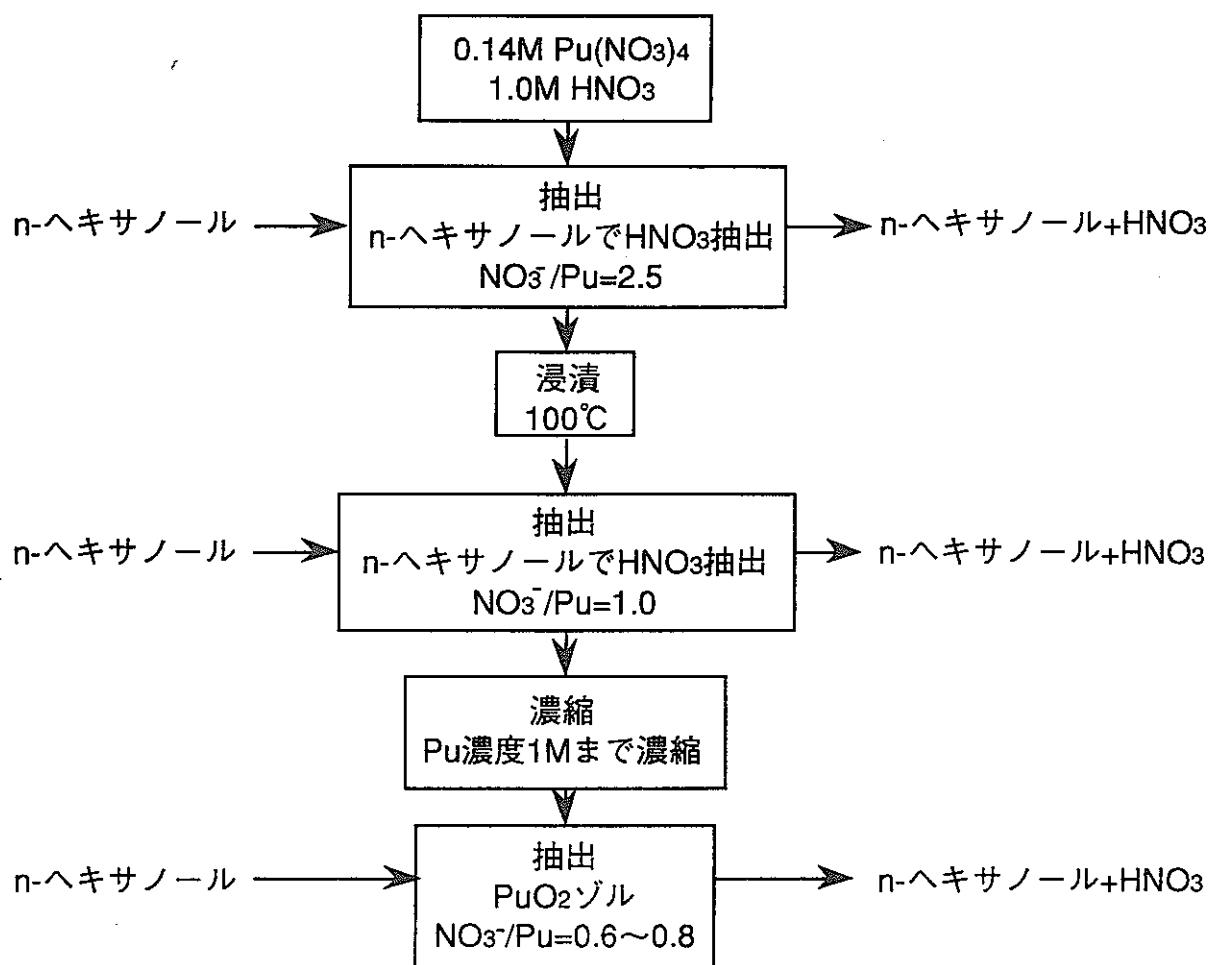


図-4 アルコール抽出法によるゾル調製例

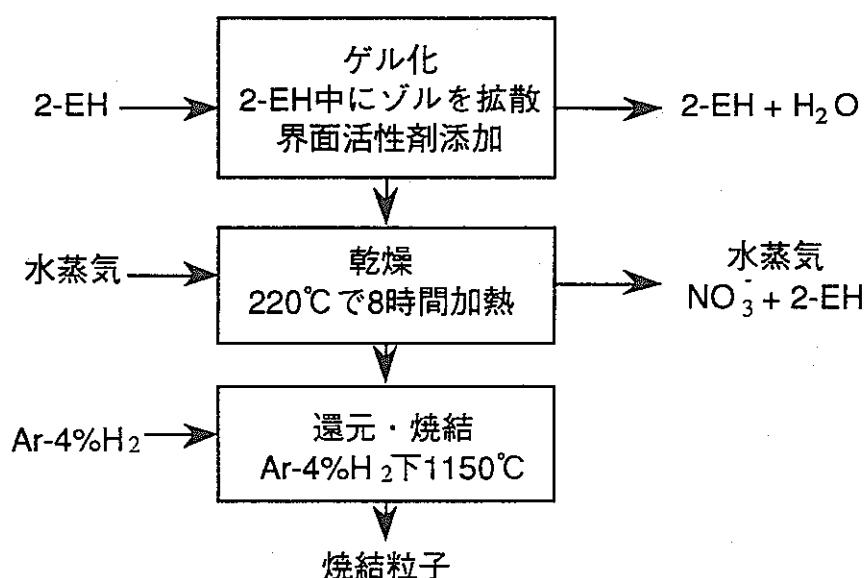


図-5 アルコールゲル化法による燃料粒子調製例^[2]

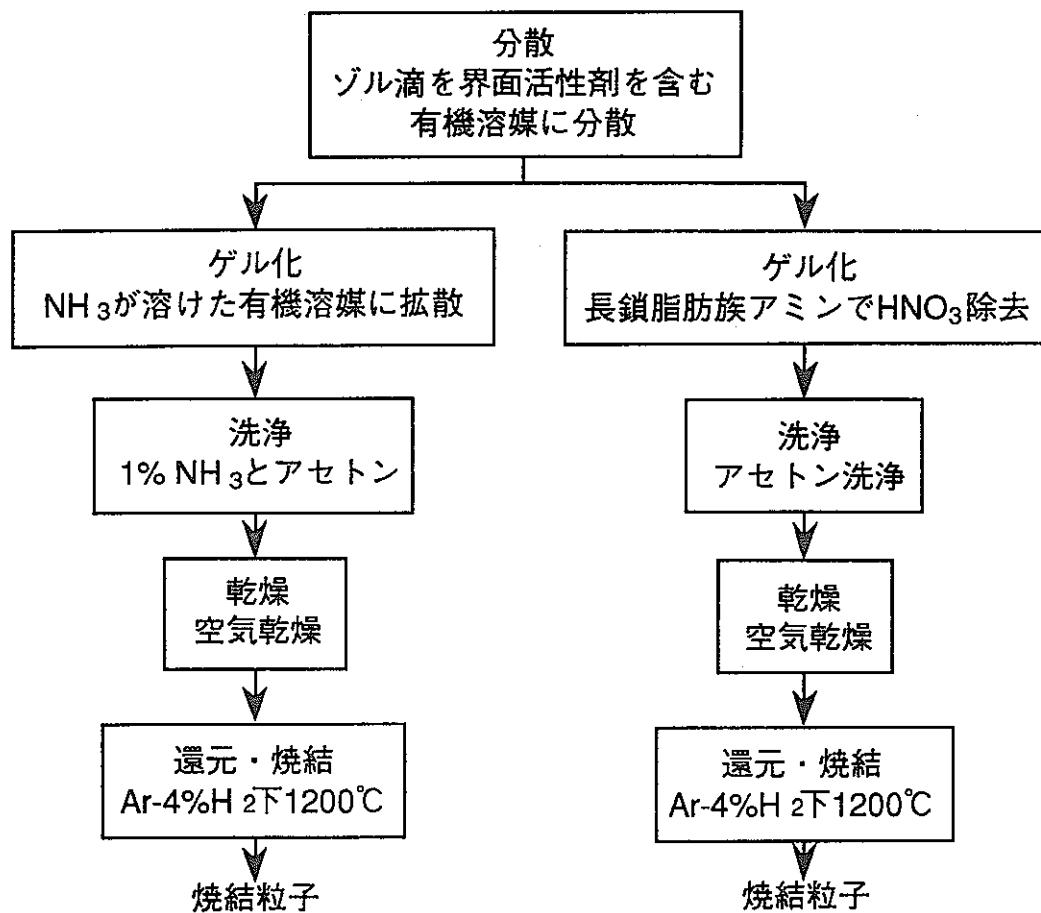


図-6 アルカリゲル化法による燃料粒子調製例^[8]

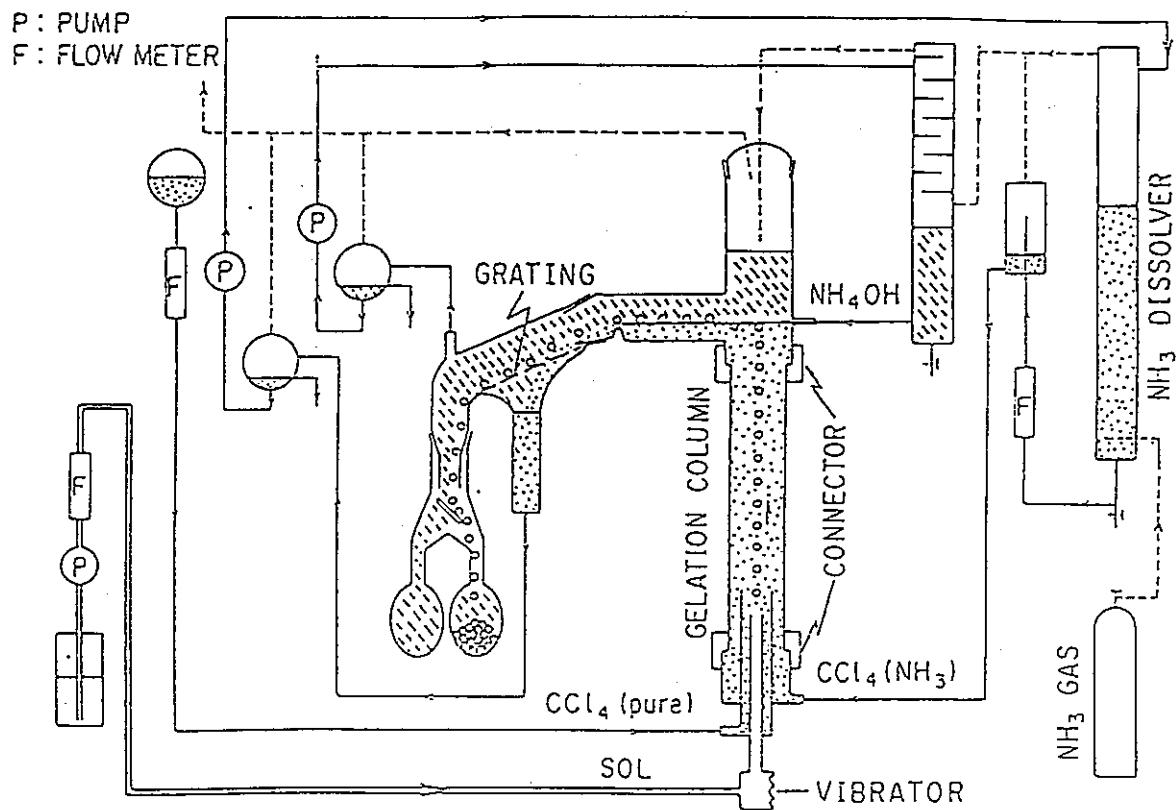


図-7 ゾル-ゲル法による顆粒製造装置^[10]

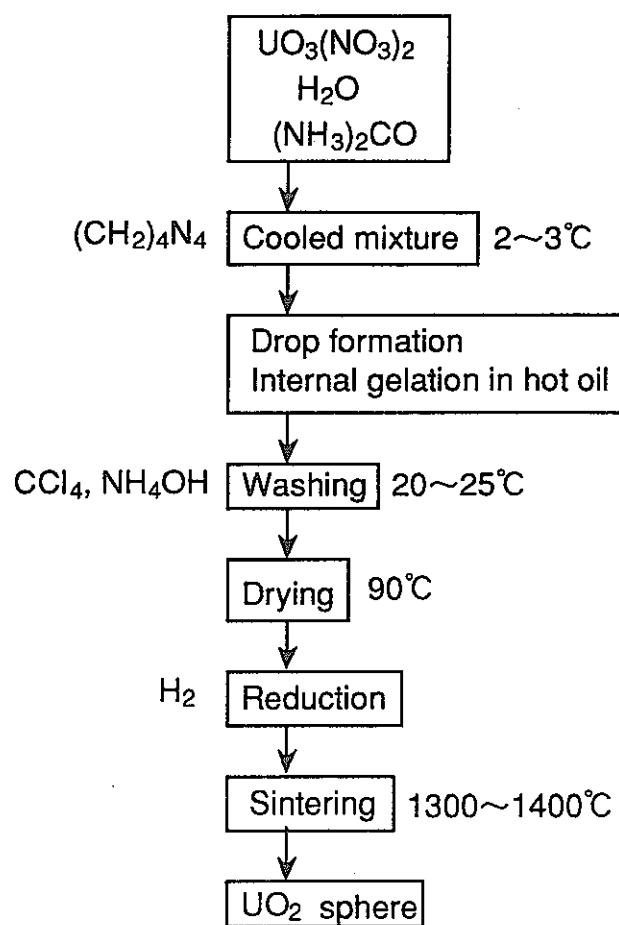


図-8 内部ゲル化法による燃料製造例^[11]

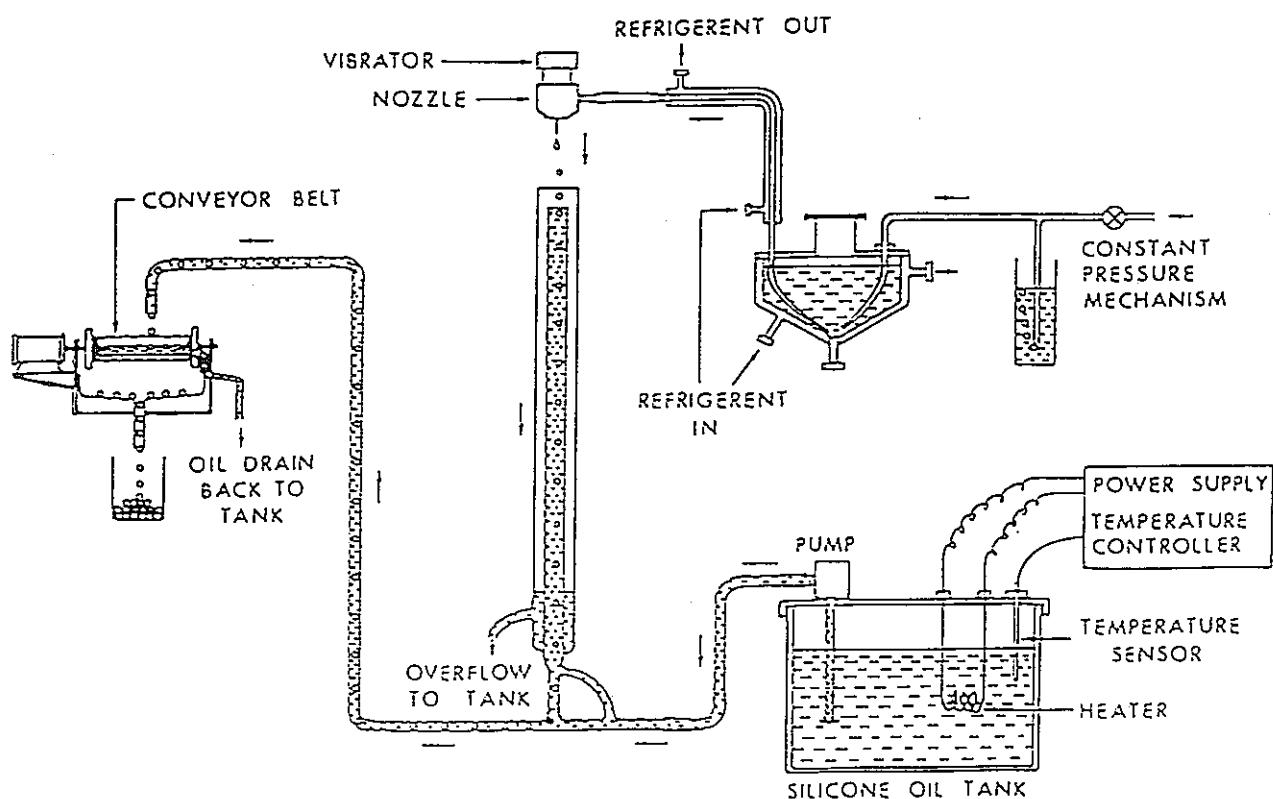


図-9 内部ゲル化法による顆粒製造装置^[11]

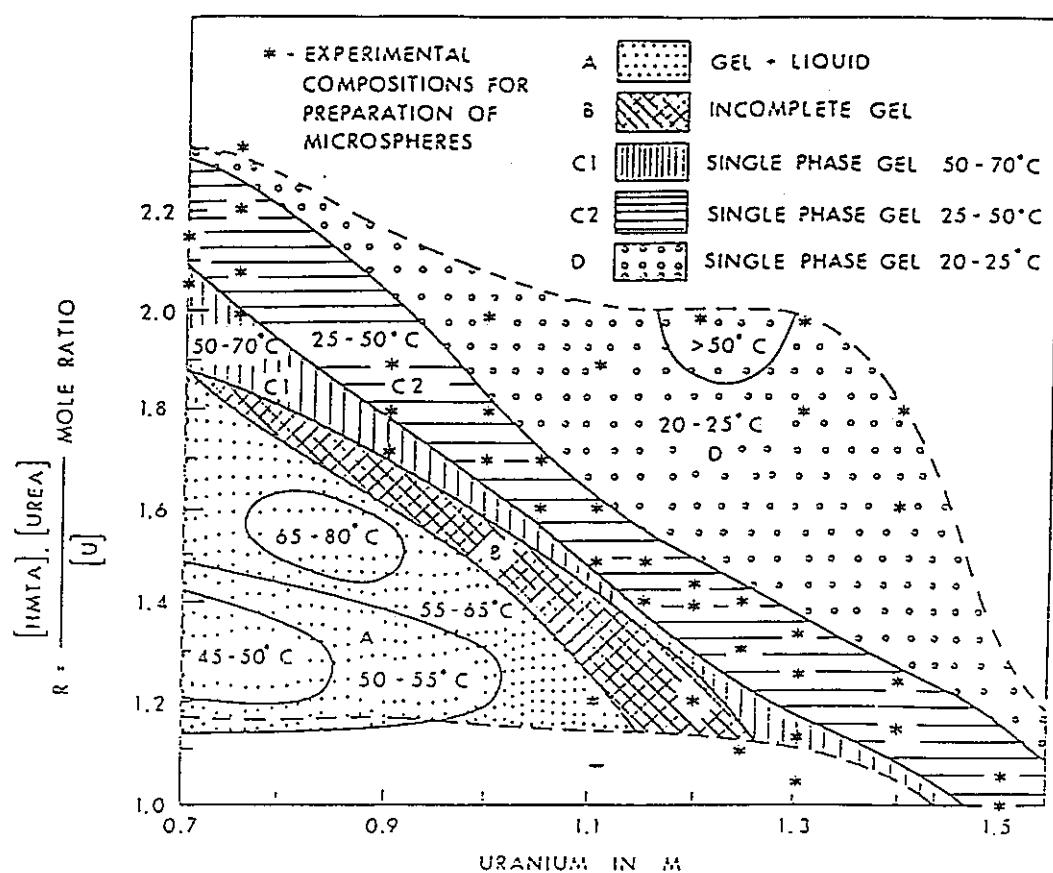


図-10 内部ゲル化法によるウランのゲル化フィールドダイヤグラム^[11]

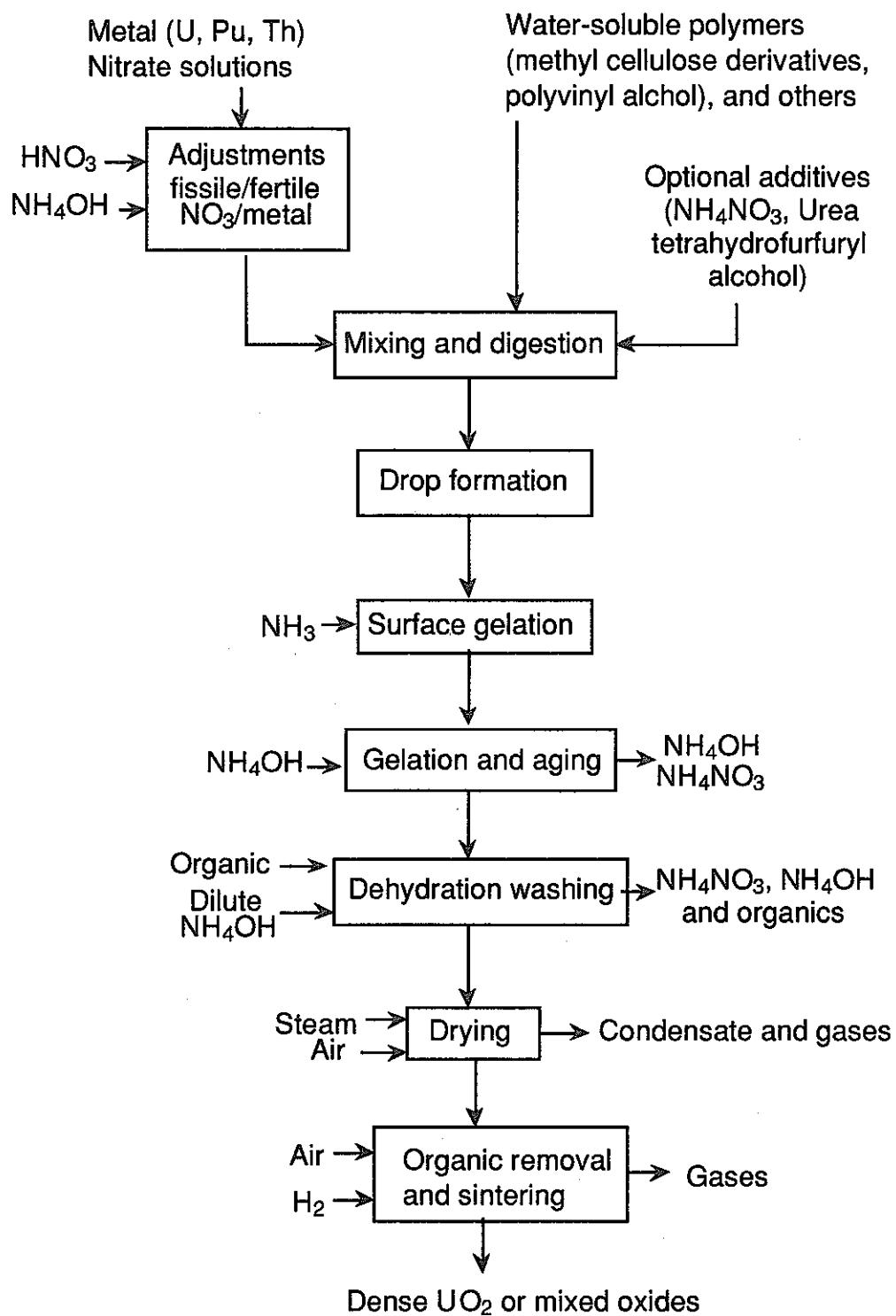


図-11 外部ゲル化法による燃料製造例

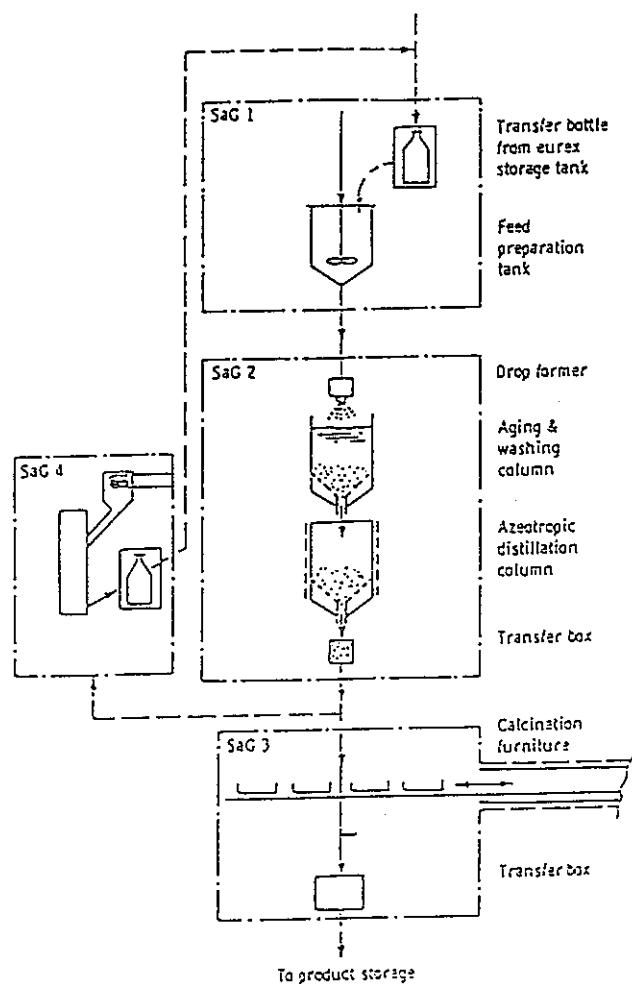


図-12 外部ゲル化法による顆粒製造装置^[7]

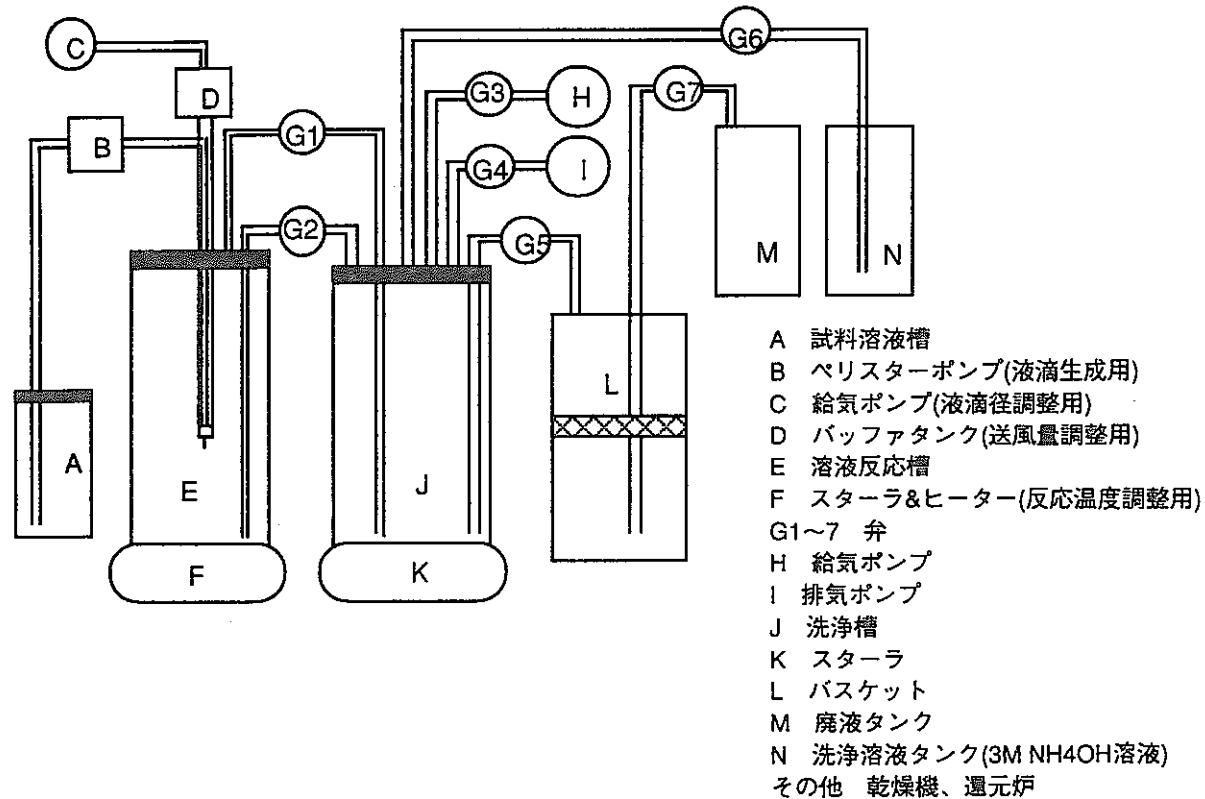


図-13 湿式顆粒製造装置概略図

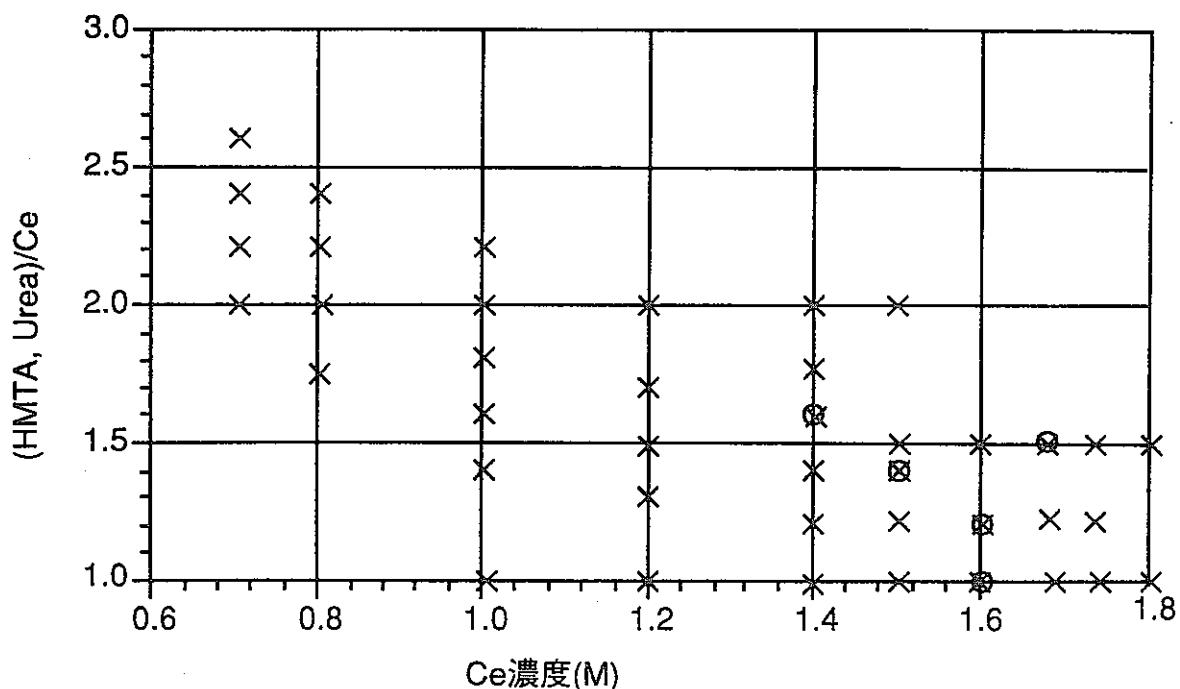


図-14 セリウムのゲル化フィールドダイヤグラム

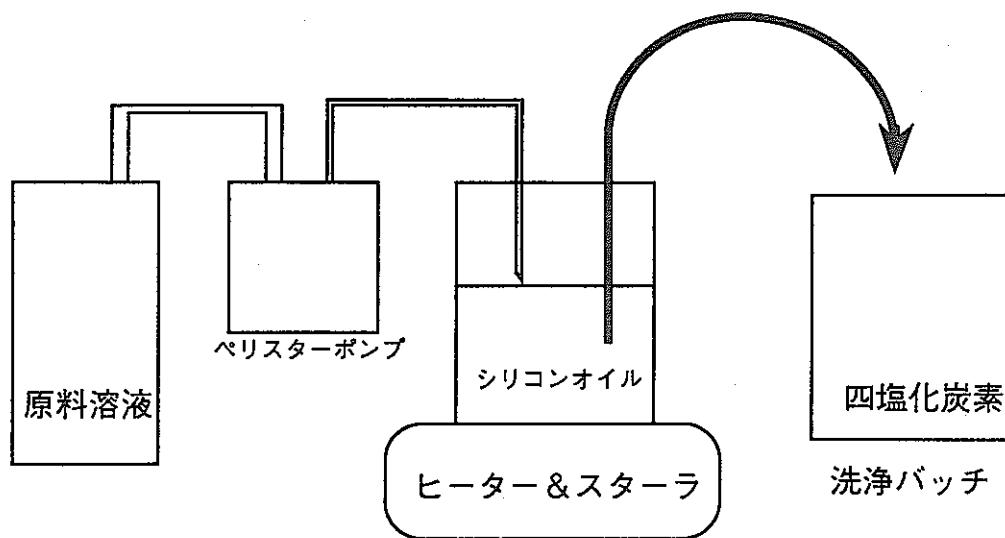


図-15 湿式顆粒製造装置概略図

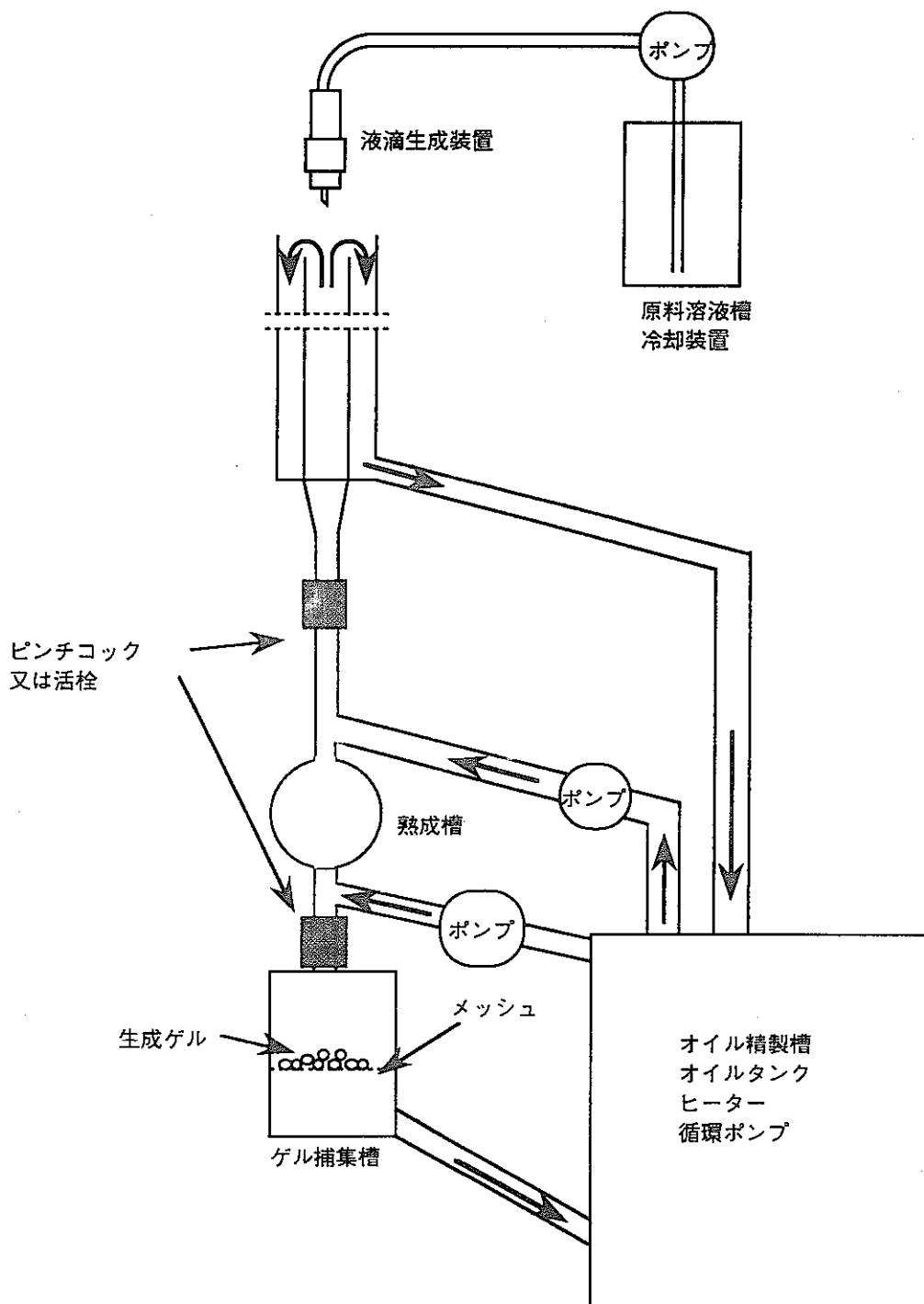


図-16 改良装置の概略図（案）

強レーザーによる原子核励起に関する研究

先端技術開発室

東 侍郎

第Ⅰ章 序 論

1. はじめに

核種変換とは、原子核を励起することによって、原子番号の異なる原子核に変換することである。原子核を励起する方法としては、加速器を利用した荷電粒子との衝突、原子炉を利用した中性子との衝突、そして、 γ 線などの高エネルギー光量子の吸収などが考えられる。また、近年、多光子吸収による原子力励起も、大出力レーザー技術の発展により、その可能性が考えられている。本研究では、この大出力レーザーすなわち強レーザーを利用した多光子吸収による原子核励起が核種変換の方法として可能であるかどうかを調べることにした。その第一歩として、物理的にこのような現象が起こるかどうかを調べる必要がある。そこで、強レーザー場における原子核励起の理論的研究を行うことにした。

2. 強レーザーによる原子核励起の研究現状

強レーザーによる原子核励起の研究は、最近始められた新しいものである。これまでに、J. F. Berger et al⁽¹⁾ 及び G. A. Rinker et al⁽²⁾ によって、強レーザー場によるウランUの原子核励起に関する理論研究が行われている。ウランが選ばれているのは、ウランUには75 eVと非常に小さいエネルギーギャップが存在するためである。また、両者とも電子運動すなわち原子核—電子間に働くクーロン相互作用を媒介とした原子核励起過程を考えている。これは、次に示す物理的効果に基づいている。

- a. 原子核は電子による遮へい効果などでレーザー場の影響を直接受けにくい。
- b. 電子は、敏感にレーザー場の影響を受ける。
- c. 内部転換などから、クーロン相互作用にちよって原子核と電子の結びつきが大きい。

この強レーザー場の電子運動を媒介とした原子核励起の物理的過程は次のような順序で起こると考えられている。

- ① 強レーザー場によって、電子が場からエネルギーを受け取り、定常状態もしくは定常軌道から大幅にずれる。
- ② 定常状態のしくは定常軌道からずれた電子が原子核に接近し、その際に電子は場から受け取ったエネルギーをクーロンポテンシャルを媒介として原子核に渡す。
- ③ 電子からエネルギーを受け取った原子核は基底状態から励起状態に遷移する。

以上のように、原子核励起過程を考えると原子核系と強レーザー場の原子系とに分けることができる、各々の系を独立に扱うことができる。過去の研究では、(1), (2)ともに、原子核系については量子論的液滴状態として扱っているが、強レーザー場の原子系については異な

る取扱いを行っている。(1)の研究では、レーザー場中を電子が自由運動するとして古典的に原子系を取り扱っており、(2)の研究では、電子とレーザー場との相互作用を双極子相互作用とした原子系に関するディラック方程式を解くことで、量子論的に取り扱っている。原子系の取扱いが古典論と量子論と異なっているが、これは、強レーザー場の原子系を量子力学的に取り扱うことが非常に困難であり、その理論的取扱い方法がいまだ確立されていないためである。また、レーザー場の影響を受け安いのが電子すなわち原子系であるので、原子核励起を研究する上でも、強レーザー場の原子系に関する理論的取扱いが非常に重要となっている。

過去の理論的研究では、核励起遷移確率の計算を行っている。(1)の場合、レーザー場の強度 $7 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$ 、光エネルギー 5eV、レーザー照射時間 $2 \times 10^{-13} \text{ sec}$ 、そして原子核のエネルギーギャップ 75eV で核励起遷移確率 4.0×10^{-8} が得られている。また、(2)の場合、レーザー場の強度 $3.5 \times 10^{18} \text{ W/cm}^2$ 、光エネルギー 5eV、レーザー照射時間 $1 \times 10^{-12} \text{ sec}$ 、そしてエネルギーギャップ 220eV で核励起遷移確率 5.0×10^{-4} が得られている。

3. 強レーザーによる核励起に関する理論研究の問題点

過去の 2 つの理論研究における大きな違いは、強レーザー場中の原子系の取扱い方にある。原子系はレーザー場からの影響を受け安いので、原子系の取扱いには非常に重要である。まず、この 2 つの研究の問題点についてあげる。

(1)の研究では、この原子系を古典的に扱っている。しかも、電子はレーザー場中を自由運動するとしているために、原子核と電子間のクーロンポテンシャルが全く考慮されていない。これは、物理的には電子はレーザー場に沿って、原子核の付近を非線形振動することを表す。クーロンポテンシャルを全く考慮しないことは、実際の物理的状況からかなり離れていると考えられる。したがって、クーロンポテンシャルを含めて運動方程式を求めなければならない。

(2)の研究では、強レーザー場の原子系における電子とレーザー場との相互作用を双極子相互作用としている。双極子相互作用は、原子の双極子モーメントとレーザー場の電場との内積によって表される。解析力学的には、電子とレーザー場との相互作用は、原子の運動量とベクトルポテンシャルの内積項およびベクトルポテンシャルの 2 乗の項で表される。量子力学的取扱いから近似によって双極子相互作用が現れるが、この近似が許されるのは次に示す条件が全て満たされる場合のみである。

- ① レーザー場の強度が振動として扱える程度に小さい。
- ② 1 個の光量子吸収もしくは放出のみが起こる。

これは、強度の小さい弱レーザー場の原子系の場合であり、強レーザー場の原子系では適用できない。すなわち、強レーザー場では、双極子相互作用ではなくベクトルポテンシャル

を用いて電子をレーザー場との相互作用を表さなければならない。

以上から、過去の2つの理論研究は、原子系の取扱いで致命的とも言える問題を抱えている。

4. 強レーザー場の原子系に関する研究現状

強レーザー場の原子系に関する研究は理論では盛んに行われているが、実験は余り行われていない。強レーザー場の原子系の研究内容は次に示すものが主である。

- ① 多光子吸収による原子のイオン化
- ② 古典カオス
- ③ 量子カオス

理論研究の大半は②及び③に示すカオスの研究である。②古典カオスは、強レーザー場の原子系に関する運動方程式（非線形方程式）を解いて、系がどのようなカオス的振る舞いになるかを研究している。この研究はほぼ終わっており、量子力学的に取り扱った場合へと移行している。③量子カオスは、古典論に対応して量子論でも同様にカオス的振る舞いがあるかを研究している。現在のところ、量子カオスは起こらないと言われており、どうして古典論と量子論が一致しないのか議論されている。①多光子吸収によるイオン化についてはリュードベルグ状態からのイオン化が古典論および実験によって確認されているに過ぎず、量子論はまだ確立されていない。量子論的な方法としては、現在のところ、Floquet理論を用いて、原子系の状態を求める方法⁽³⁾と、ユニタリ交換を施して摂動問題に帰着させる方法⁽⁴⁾がある。しかし、この2つの方法は、強レーザー場といつても原子核励起で考えている強度に比べればかなり小さい強度の場合のみ適用できる方法となっている。

つまり、現状では、強レーザーによる原子核励起で考えているような強レーザー場の原子系を取扱うことのできる量子力学的方法はない。

5. 強レーザーによる原子核励起を研究する上での方針

本研究では、過去の研究同様、強レーザー場での電子運動を媒介とした原子核励起過程を考え、原子核励起遷移確率を計算し、工学的の応用可能な現象であるかの評価を行う。

この原子核励起過程を考える上で最も重要なことは、強レーザー場で原子系の取扱い方法である。この過程における原子核系の理論的取扱いは従来の扱い方を踏襲することとして、原子系については、古典的に扱う方法と量子論的に扱う方法の2通りを考える。古典的に扱う場合、その系の運動方程式を数値的に解くことは比較的容易である。だが、量子論的に扱う場合、その方法が確立されていないので、新たな方法を模索しなければならない。とりあえず、Floquet理論を用いた手法およびユニタリ変換を用いた手法について検討することにした。

第Ⅱ章 強レーザーによる原子核励起 —— 原子系を古典的に扱った場合 ——

1. はじめに

J. F. Berger et al⁽¹⁾ の研究では、強レーザー場中の原子系を古典的に扱っていたが、電子の運動について、クーロンポテンシャルを全く考慮していなかった。クーロンポテンシャルは、電子が原子核に接近した場合に大きく影響する相互作用である。古典的描像では、電子が電子核に接近した場合に原子核励起に必要なエネルギーの授受が行われると考えられるので、電子の運動にもクーロンポテンシャルの効果を入れなければならない。

そこで、本研究では、基本的な取扱いは過去の研究と同じであるが、電子の運動にクーロンポテンシャルを含めて、原子系の運動方程式を解くことにした。

また、(1)の研究では対象核種をウランUとしていたが、今回の研究では、対象核種をフッ素 ^{19}F とした。これは、原子系において原子核-電子間に働く電場の数%程度の大きさに相当する強レーザー場でないと原子核励起を起こしにくいと考えられるからである。ちなみに、原子核-電子間に働く電場は原子核の電荷の3乗に比例する。ウランで考えた場合には、レーザー場の強度が非常に大きくなり、現在のレーザー技術では実現が無理である。しかし、フッ素程度の核種であれば、最新のレーザー技術で十分に実験が可能と考えられる。

2. 原子核励起過程の理論的取扱い

強レーザー場での電子運動を媒介とした原子核励起過程を原子核系と強レーザー場の原子系とに分離して取り扱う。原子核系は量子論的液滴状態であるとし、強レーザー場の原子系は強レーザー場中を古典運動すると考えた。原子系を古典的に扱った場合、原子核-電子間のクーロンポテンシャルおよび強レーザー場の原子系は原子核系にとって外場として存在することになる。

2.1 原子核系

原子核系は初期状態および終状態として取り扱う。初期状態の波動関数 ϕ_i および終状態の波動関数 ϕ_f は各々次式で与えられる。

$$\phi_i(\vec{R}) = \Theta(R)Y_{Ii,Mi}(\hat{\vec{R}}) \quad (2-1)$$

$$\phi_f(\vec{R}) = \Theta(R)Y_{If,Mf}(\hat{\vec{R}}) \quad (2-2)$$

ここで、動径部分の波動関数 $\Theta(R)$ は次式で表される。

$$\Theta(R) = \begin{cases} \sqrt{\frac{3}{R_N^3}} & (\text{ただし } R \leq R_N) \\ 0 & (\text{ただし } R > R_N) \end{cases} \quad (2-3)$$

また、Yは球面調和関数、Ii, Miは各々初期状態の方位量子数、次期量子数であり、If, Mfは各々終状態の方位量子数、次期量子数である。 \vec{R} は原子核の内部座標（R：動径、 \hat{R} ：立体角）、 R_N は原子核半径を表しており、次式で原子核の質量数Aと関係づけられる。

$$R_N = 1.3 \times 10^{-13} A^{1/3} [\text{cm}] \quad (2-4)$$

以上が最も簡単な原子核の量子論的取扱いである。このような取扱いでは、原子核の内部構造に関する詳細な情報は一切入っていない。しかし、大まかな物理はこの取扱いで十分であると考えられる。

2.2 レーザー場の原子系

レーザー場の原子系は、レーザー場および電子運動の療法を古典的に取扱う。また、原子系は水素類似原子系とし、原子核および電子の2体系として扱う。この原子系を古典的に扱った場合、電子が原子核に近づいたときに電子の速度が光速に近づく可能性が生じる。そこで、相対論的に取扱うことにする。

レーザー場の原子系の座標設定を図II-1に示す。レーザー場の伝播ベクトル \vec{k} をx軸に、分極ベクトル $\hat{\epsilon}$ をy軸に決める。このように系を設定した場合、レーザー場を記述するベクトルポテンシャル $\vec{A}(r, t)$ は次式で表される。

$$\vec{A}(r, t) = A_0 \hat{\epsilon} \sin(kx - \omega t) \quad (2-5)$$

ここで、 \vec{r} は電子の位置座標、tは時間を表しており、 ω はレーザー場の角周波数、kは伝播ベクトルの大きさである。 A_0 は振幅を表しており、レーザー場の電場の強さ E_0 およびレーザー場の強度 I_0 と次に示す関係をもつ。

$$A_0 = \frac{E_0}{\omega} \quad (2-6)$$

$$I_0 = 2\epsilon_0 c E_0^2 \quad (2-7)$$

ただし、 ϵ_0 は真空中の誘電率であり、cは真空中の光速である。場の振幅は、強度の平方根に比例する。

$$H(\vec{r}, \vec{p}, t) = \sqrt{m_0^2 c^4 + c^2 (\vec{p} + e\vec{A}(\vec{r}, t))^2} - \frac{Ze^2}{r} \quad (2-8)$$

レーザー場の原子系のハミルトニアン $H(\vec{r}, \vec{p}, t)$ は相対論的に与えられる。ここで、 m_0 は電子の静止質量、 Z は原子核の陽子数、 e は素電荷である。また、 \vec{p} は一般化運動量である。原子系の運動方程式は、このハミルトニアンから正準方程式として与えられる。

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\partial}{\partial \vec{p}} H(\vec{r}, \vec{p}, t) \quad (2-9)$$

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}} H(\vec{r}, \vec{p}, t) \quad (2-10)$$

$$\frac{d}{dt} H(\vec{r}, \vec{p}, t) = \frac{\partial}{\partial t} H(\vec{r}, \vec{p}, t) \quad (2-11)$$

通常、エネルギーが保存する系では、ハミルトニアン H が運動の定数となるために(2-11)式で与えられる方程式を解く必要はないが、レーザー場の原子系はエネルギーの保存しない離散系であるので、(2-11)式を解かなくてはならない。また、(2-9, 10, 11)式で表される運動方程式は非線形方程式となるので、解析的に解くことができない。したがって、数値的に7個の連立微分方程式を解くことになる。

照射するレーザーの波長が原子の大きさに比べて非常に長い場合、磁場成分の影響はほぼゼロとなる。その場合、水素原子は、y軸を含む平面上のみを運動する。今回の研究では、そのような長波長のレーザーを考えているので、原子系はx y 平面のみ運動すると考えた。このように扱うと、z方向に関する微分方程式を解く必要がなくなるので、5個の連立微分方程式を解けば良いことになる。

2.3 原子核励起遷移確率

強レーザー場の電子運動を媒介とした原子核励起過程において、原子核系に対し強レーザー場の原始を外場として扱う。その場合の原始核励起遷移確率 $P_{fi}(t)$ は次式で定義される。

$$P_{fi}(t) = \frac{1}{2J_i + 1} \hbar^{-2} \sum_{Mi} \sum_{Mf} | b_{fi}(t) |^2 \quad (2-12)$$

$b_{fi}(t)$ は確率振幅で

$$b_{fi}(t) = -i \int_0^t \langle \phi_f(\vec{R}) | V(\vec{R}, \vec{r}(\tau)) | \phi_i(\vec{R}) \rangle \exp(i\omega_N \tau) d\tau \quad (2-13)$$

で与えられる。ここでは、 ω_N は原子核系の初期状態のエネルギー差である。また、 $V(\vec{R}, \vec{r}(t))$ はクーロン相互作用で

$$V(\vec{R}, \vec{r}(t)) = -\frac{e^2}{|\vec{R} - \vec{r}(t)|} \quad (2-14)$$

$$= -e^2 \sum_L \sum_M \frac{4\pi}{2L+1} \frac{r_<^L}{r_>^{L+1}} Y_{L,M}(\hat{\vec{R}}) Y_{L,M}(\hat{\vec{r}}(t)) \quad (2-15)$$

で表される。 $r_>, r_<$ は各々原子核内部座標 \vec{R} と電子の座標 $\vec{r}(t)$ のうち絶対値の大きい方、小さい方を表している。したがって、(2-13)式の行列要素を計算する場合に、どちらの座標の動径が大きいか小さいかで場合分けをしなければならない。

以上の計算式から、最終的に計算する原子各励起遷移確率 $P_{fi}(t)$ は次のようになる。

$$P_{fi}(t) = \frac{16\pi^2 e^2}{\hbar^2} \sum_{L,M} \frac{1}{(2L+1)^3} C(I_f, L, I_i) |F_{LM}(t)|^2 \quad (2-16)$$

$$C(I_f, L, I_i) = \frac{(2I_f+1)(2L+1)}{4\pi(2I_i+1)} \langle I_f L 00 | I_i 0 \rangle^2 \quad (2-17)$$

$$F_{LM}(t) = \int_0^t f(r(\tau)) Y_{L,M}(\hat{r}(\tau)) \exp(i\omega_N \tau) d\tau \quad (2-18)$$

$$f_L(r) = e \int_0^\infty R^2 \frac{r_<^L}{r_>^{L+1}} |\Theta(R)|^2 dR \quad (2-19)$$

ここで、(2-17)式内の $\langle \rangle$ で表されている式はClebsch-Gordan係数である。また、(2-19)式の計算は原子各内部座標の動径 R と電子の位置座標の動径 $r(t)$ のどちらが大きいか小さいかの場合分けを行い、原子核内部座標の大きさ R で積分を行う。

電子の座標 $\vec{r}(t)$ に関しては(2-9)式から数値的に得られたものを用い、(2-18, 19)式を計算するのに必要な電子の位置座標の大きさ $r(t)$ 、その立体角 $\hat{r}(t)$ は次式で与えられる。

$$r(t) = \sqrt{x(t)^2 + y(t)^2} \quad (2-20)$$

$$\hat{r}(t) = \frac{\vec{r}(t)}{r(t)} \quad (2-21)$$

クーロンポテンシャルを(2-15)式のように球面調和関数で展開しているが、この展開の次数 L は原子核がどのエネルギー準位に遷移するかと関係している。例えば、 $L = 1$ の場合は $E1$ 遷移、 $L = 2$ の場合、 $E2$ 遷移と呼ばれる。これは、原子核系を液滴状態として考えているために、エネルギー準位を決定する量子数が方位量子数すなわち角運動量だからである。

る。したがって、**EL** 遷移の原子核励起遷移確率は(2-16)式の L についての和をとらない式として次式のようになる。

$$P_{fj}^{(L)}(t) = \frac{16\pi^2 e^2}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{(2L+1)^3} C(I_f, L, I_i)^2 \sum_{M=-L}^{+L} |F_{LM}(t)|^2 \quad (2-22)$$

本研究では、(2-22)式で表される原子核励起遷移確率を求める。

3. 計算結果

(2-9, 10, 11)式で表されるレーザー場の原子系の運動方程式および(2-22)式および(2-17, 18, 19,)式で表される原子核励起遷移確立を数値滴に刻み幅を微係数の大きさに応じて変化させる可変型 Runge-Kutta 法により求めた。強レーザー場の電場 E_0 を 30 [a. u.] = 1.54×10^{11} [V/cm²] (強度 $I_0 = 6.3 \times 10^{19}$ [W/cm²] に相当する電場の強さで 1s 原子のもつ電場の 4 % 程度の大きさ) とし、レーザー場の角周波数 ω を 4.0 [eV] とした。このレーザー場の設定は、XeCl レーザーに対応している。また、原子核励起対象核種をフッ素 ^{19}F (質量数 A = 19, 原子核半径 $R_N = 3.47 \times 10^{-13}$ [cm]) とし、原子核励起は図 II - 2 に示す基底状態から第 1 励起状態への遷移 (**E1** 遷移) を考えた。このときのエネルギー差 ω_N は 110 [keV] である。また、原始の初期条件は 1s 軌道、原子核励起遷移確率の初期値はゼロとして計算を行った。

図 II - 3 に x y 平面上のフッ素の電子軌道を示す。古典的にレーザー場のかからない水素類似原子の電子指導は常に原子半径を一定に保つように描かれるので、強レーザー場では通常の軌道からかなりずれることが分かる。また、通常は電子が原子核に近づくことが皆無であるのに、強レーザーを掛けることで電子が原子核にかなり近づくことが分かる。図 II - 4 にフッ素の原子半径の時間変化を、そして図 II - 5 にフッ素の原子系の全エネルギーの時間変化を示す。原子半径の時間的変化を追っていくと、かなりの回数、電子が原子核に近づいていることが分かる。図 II - 4, 図 II - 5 からフッ素の原子系は負のエネルギー状態から正のエネルギー状態になり、イオン化していることが分かる。

図 II - 6 に原子核励起遷移確率を示す。図 II - 4 で示される原子半径と対応させてみると、電子が原子核に近づいたときに確率も変化していることが分かる。これは、電子が原子核に近づいたときにクーロンポテンシャルがかなり大きくなるためである。最終的に原子はイオン化してしまうので、イオン化後、確率は一定の値をとる。図から、その値はおよそ 10^{-3} である。このことから、今回考慮したレーザー場で ^{19}F 原子核の約 0.1 % 程度が原子核励起すると考えられる。

4. 結 論

原子系を古典的に扱った場合の強レーザー場の電子運動を媒介とした原子核励起遷移確率の計算を行ったが、その結果、対象核種をフッ素 ^{19}F とした場合、約 0.1% の原子核が基底状態から第一励起状態に励起することが分かった。これは、実験で十分に測定できる数値である。しかし、これは、原子系を古典的に扱うことが正しいという前提に立ってのことである。

原子核、原子のようなミクロの世界は、基本的には、量子力学の原理、法則に支配されている。定常運動をする水素類似原子の場合、ボアの量子条件および振動数条件を取り入れることによって、古典論でも説明が可能である。しかし、これは、量子力学で言う期待値との一致であり、物理的抽像の一貫性ではない。

今回のように、強レーザー場の原子系を原子核にとって外場とする見方は、量子力学的にみれば、原子系の中間状態を扱っていることに他ならない。量子力学では、中間状態の期待値を計算することはできない。何故ならば、中間状態はあらゆる定常状態の重ね合わせで表現されるからである。すなわち、どんな状態にあるのかは分からないのである。

古典で原子系を扱い、その系の全エネルギーを時間的にみて原子のイオン化を確認したが、量子力学では、ある特定の時間にイオンかすることなどありえない。イオン化したと言うことは、終状態のエネルギーが確定したということであるから、それを確認するには不確定性原理から時間を無限大にとらなければならないからだ。

したがって、原子系を古典的に扱った場合の原子核励起遷移確率は確定した値ではないと言える。つまり、実験で確認しようにも測定不可能な確率になっている恐れがある。このことから、原子系も量子力学的に取り扱わなければならないことが分かった。

第Ⅲ章 強レーザーによる原子核励起 —— 原子系を量子論的に扱った場合 ——

1. はじめに

G. A. Rinker et al⁽²⁾ の研究では、レーザー場と電子との相互作用 $H_I(t)$ を次式で表す双極子相互作用としていた。

$$H_I(t) = -e\vec{r} \cdot \vec{E}_0 \sin \omega t \quad (3-1)$$

ここで、 \vec{r} は電子の位置座標、 \vec{E}_0 はレーザー場の電場の強さ、そして ω はレーザー場の角周波数である。場と電子との相互作用をこのように表してかまわないので、レーザー場の強度が摂動として扱える程小さく、1光量子の吸収もしくは放出過程に限られている場合のみである。したがって、レーザー強度が大きく、多光子吸収過程を扱う場合には適用できない。

本研究では、レーザー場と電子との相互作用 $H_I(t)$ を解析力学に基づいて

$$H_I(t) = \frac{e}{m_0} \vec{A}(t) \cdot \vec{p} + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2(t) \quad (3-2)$$

と表す。ここで、 \vec{p} は電子の一般化運動量であり、 $\vec{A}(t)$ は次式で表されるレーザー場のベクトルポテンシャルである。

$$\vec{A}(t) = \vec{A}_0 \sin \omega t \quad (3-3)$$

$$\text{ただし, } \vec{A}_0 = \frac{\vec{E}_0}{\omega} \quad (3-4)$$

である。(3-2)式は一般的な式であるので、レーザー場の強度が大きくなつても厳密に成立する表現となっている。

本研究では、過去の研究および第Ⅱ章の原子系を古典的に扱ったときと同様に、原子核系とレーザー場の原子系とに分離して原子核励起過程を扱う。原子核系は従来と同様の取扱いを行うが、レーザー場の原子系は(3-2)式をレーザー場と電子との相互作用として量子論的に取り扱うこととした。しかし、レーザー場の強度が大きくなつた場合を説明できる量子力学的理論はいまだ確立されていないのが現状である。本研究では、比較的強度が大きい場合に用いられる Floquet 理論を用いた方法およびユニタリ変換を用いる方法の 2 つが、今回の研究に適用できるかどうかを検討することとした。量子論的な取扱いが確率された段階で、原子核励起遷移確率の定式化および計算を行うこととする。

本研究でも、原子核励起対象核種は古典のときと同様、フッ素 ^{19}F とし、レーザー場も XeCl レーザーを用いた場合のものとする。レーザー場の取扱いについては、分極ベクトル $\hat{\epsilon}$ を第II章の場合と異なり z 軸方向として議論を進める。

2. レーザー場の原子系の量子力学的な取扱い

原子系を水素類似原子系とするとき、系の全ハミルトニアン $H(t)$ は(3-2)式で表されるレーザー場と電子との相互作用を用いて、

$$H(t) = H_0 + H_I(t) \quad (3-5)$$

と、表される。ここで、 H_0 は無摂動ハミルトニアンで次式で表される。

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m_0} - \frac{Ze^2}{r} \quad (3-6)$$

(3-5)式を用いて、系のシュレディンガー方程式は

$$H(t)\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (3-7)$$

と表される。ここで、 $\vec{\Psi}(\vec{r}, t)$ は波動関数である。

以上の取扱いは一般的な取扱いで、(3-2)式で表される場と電子との相互作用が非常に小さければ摂動論で取り扱える。しかし、レーザー場の強度が大きい場合は摂動論で取り扱うことはできない。そのような場合でも、波動関数を完全系に展開すれば原理的には求めることはできるが、実際上このような計算を行うことは不可能である。

2.1 Floquet理論

Floquet理論はJ. H. Shirley⁽³⁾によって提唱された理論で、比較的強度の大きい輻射場の原子（分子）系の適用されている理論である。この理論は、数学のFloquetの定理を用いて構成されているので、一般的に成り立つ。この2.1節では、Floquet理論について説明を行い、レーザー場の強度が大きくなった場合に適用できるかを検討する。

(3-7)式のシュレディンガー方程式の解となる波動関数 $\Psi(\vec{r}, t)$ を次のように無摂動状態の完全系で展開する。

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha} c_{\alpha}(t) \phi_{\alpha}(\vec{r}) \quad (3-8)$$

ここで、 α はエネルギーの無摂動状態で、 $c_{\alpha}(t)$ はその状態の確率振幅である。

$\phi_{\alpha}(\vec{r})$ はその状態の波動関数で、次式のようにエネルギー固有値 ϵ_{α} をもつ(3-6)式の固有関

数となっている。

$$H_0\psi_\alpha(\vec{r}) = \varepsilon_\alpha \psi_\alpha(\vec{r}) \quad (3-9)$$

ここでは問題を簡単化して、無摂動状態 α, β の 2 準位のみを考慮する。その場合、(3-7) 式は次のような行列表現に帰着される。

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} c_\alpha(t) \\ c_\beta(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{\alpha\alpha}(t) & H_{\alpha\beta}(t) \\ H_{\beta\alpha}(t) & H_{\beta\beta}(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_\alpha(t) \\ c_\beta(t) \end{pmatrix} \quad (3-10)$$

ここで、右辺の行列要素は次式で与えられる。

$$H_{\alpha\beta}(t) = \langle \psi_\alpha | H(t) | \psi_\beta \rangle \quad (3-11)$$

現在考えている系のハミルトニアンは、レーザー場が周期場であるので、次のような周期的境界条件を満足する。

$$H_{\alpha\beta}(t + \tau) = H_{\alpha\beta}(t) \quad \left(\text{ただし } \tau = \frac{2\pi}{\omega} \right) \quad (3-12)$$

したがって、ハミルトニアンの各々の行列要素は次式のようにフーリエ展開で表される。

$$H_{\alpha\beta}(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} H_{\alpha\beta}^{(n)} \exp(in\omega t) \quad (3-13)$$

ただし、フーリエ係数は

$$H_{\alpha\beta}^{(n)} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau H_{\alpha\beta}(t) \exp(-in\omega t) dt \quad (3-14)$$

である。Floquet 理論によると、このような周期的境界条件を満足するシュレーディンガーアルゴリズムの解は一般的に次式で表される。

$$c_\alpha(t) = \sum_{\gamma=\alpha}^{\beta} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \Phi_{\alpha\gamma}^{(n)} s_{0\gamma} \exp[-i(q_\gamma - n\omega)t] \quad (3-15)$$

$$c_\beta(t) = \sum_{\gamma=\alpha}^{\beta} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \Phi_{\beta\gamma}^{(n)} s_{0\gamma} \exp[-i(q_\gamma - n\omega)t] \quad (3-16)$$

ここで、 $s_{0\alpha}, s_{0\beta}$ は方程式の初期条件で決まる定数である。(3-15, 16)式の $\Phi_{\alpha\beta}^{(n)}$ および q_β は(3-7)式に(3-15, 16)式を代入して得られる次の方程式から求めることができる。

$$\sum_{r=\alpha}^{\beta} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} H_{\alpha r}^{(n-k)} \Phi_{r\beta}^{(k)} + n \hbar \omega \Phi_{\alpha\beta}^{(n)} = \hbar q_\beta \Phi_{\alpha\beta}^{(n)} \quad (3-17)$$

この方程式は

$$\Phi_{\alpha\beta}^{(k)} = \langle \alpha k | q_\beta \rangle \quad (3-18)$$

$$H_{\alpha r}^{(n-k)} + n \hbar \omega \delta_{\alpha r} \delta_{nk} = \langle \alpha n | H_F | rk \rangle \quad (3-19)$$

で定義される Floquet ハミルトニアン H_F およびベクトル $| q_\beta \rangle$ を導入することで次のような固有値問題に帰着する。

$$H_F | q_\beta \rangle = q_\beta | q_\beta \rangle \quad (3-20)$$

この Floquet ハミルトニアン H_F および固有ベクトル $| q_\beta \rangle$ の具体的な行列表現を表 III-1 に示す。基本的に、Floquet ハミルトニアンは無限行無限列であり、固有ベクトルは無限列の列ベクトルである。この Floquet 理論は周期的な場の量子化すなわち第 2 量子化と類似性をもつ。この理論において、場の光子の数にあたるのがフーリエ展開の次数 n である。したがって、この理論を用いれば多光子吸収（放出）を解析的に表現することができるようになる。

実際にこれらを計算する場合は、レーザー場の強度に応じて収束するところまでを考えれば良い。しかし、場の強度が大きい場合は、行列要素の数がかなりある固有値問題を解かなくてはならない。また、考慮する無摂動状態を 2 準位のみでなく、さらにとらなければならなくなる。したがって、今回の原子核励起で考えているような強レーザー場に関して、Floquet 理論は原子系の波動関数を(3-12), (3-15, 16)式で表現できるが、具体的に求めることはできない。つまり、レーザーの強度がかなり大きくなる場合は Floquet 理論は適用できないということである。

2.2 ユタリニ変換を用いた方法

この方法は、W. C. Henneberger⁽⁴⁾ によって提唱された方法で、次式で表されるユニタリ変換 $U(t)$ を(3-7)式のシュレディンガー方程式に施して、レーザー場の原子系を扱う。

$$U(t) = \exp[i(\vec{a}(t) \cdot \vec{p} + \beta(t))] \quad (3-21)$$

$$\vec{a}(t) = \frac{e}{m_0} \int_{-\infty}^{\tau} \vec{A}(\tau) d\tau \cdot \vec{p} \quad (3-22)$$

$$\beta(t) = \frac{e^2}{2m_0} \int_{-\infty}^{\tau} \vec{A}(\tau)^2 d\tau \quad (3-23)$$

ここで、 $\vec{A}(t)$ は(3-3)式で表されるベクトルポテンシャルである。このユニタリ変換は、電子の位置に関する任意の関数 $f(\vec{r})$ を次のように変換する。

$$U(t)f(\vec{r})U^{-1}(t) = f(\vec{r} + \vec{a}(t)) \quad (3-24)$$

したがって、レーザー場の原子系に関するシュレディンガー方程式は次式で表される。

$$\left[\frac{\vec{p}^2}{2m_0} - \frac{Ze^2}{|\vec{r} + \vec{a}(t)|} \right] \phi(\vec{r}, t) = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(\vec{r}, t) \quad (3-25)$$

W. C. Henneberger の研究では、(3-25)式のクーロンポテンシャルの項を $\vec{a}(t)$ でテイラー展

$$\frac{1}{|\vec{r} + \vec{a}(t)|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\vec{a}(t) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right)^n \frac{1}{r} \quad (3-26)$$

開を行って、その数項を摂動として取り扱っている。しかし、このようにテイラー展開の数項のみを考慮できるのはレーザー場の強度が比較的小さい場合についてである。したがって、この方法では、原子核励起で考えてる強レーザー場の原子系を取り扱うことはできない。

しかし、強レーザーによる原子核励起過程はレーザー場中を運動する電子と原子核間のクーロンポテンシャルで原子核が励起すると考えているので、(3-26)式のようにテイラー展開する必要がない。つまり、時間に依存する形にされたクーロンポテンシャルをそのまま計算に用いることができる。この場合、レーザー場の強度に関係なく扱うことができる。

本研究では、このユニタリ変換を用いた方法で強レーザー場の原子系を扱うこととする。

2.3 強レーザーによる原子核励起過程の量子論的な取扱い

従来の考え方による原子核励起過程をユニタリ変換を施した系で取り扱うと次のようになる。

- ① 原子系（1 s 状態）、原子核系（基底状態）に断熱的にレーザー場がかかり始める。
- ② レーザー場がかかり始めて原子核-電子間のクーロンポテンシャルが時間的に非線形振動を始める。

- ③ 原子核と電子がこのクーロンポテンシャルを相互作用として衝突し、原子核は励起状態に遷移し、原子はイオン化する。

この過程の原子核励起遷移確率 $P_{fi}(\vec{t})$ は原子単位系を用いて次式で表される。

$$P_{fi}(t) = \frac{1}{2I_i + 1} \sum_{Mi} \sum_{Mf} \sum_f |b_{fi}(t)|^2 \rho_f(\varepsilon_f) \quad (3-27)$$

$$\begin{aligned} b_{fi}(t) = & -i \int_{-\infty}^r < \phi_f(\vec{R}) \phi_f(\vec{r}, \tau) | V(\vec{R}, \vec{r}, \tau) | \phi_f(\vec{R}) \phi_f(\vec{r}, \tau) > \\ & \times \exp(i\omega_N \tau) d\tau \end{aligned} \quad (3-28)$$

ただし、クーロンポテンシャルは

$$V(\vec{R}, \vec{r}, t) = -\frac{e^2}{|\vec{R} - \vec{r} - \vec{a}(t)|} \quad (3-29)$$

である。原子核系に関しては、第Ⅱ章の場合と同様である。(3-27)式において、 f の和は原子系の終状態のすべてについての和を意味している。原子系に関して、初期状態の波動関数 $\phi_i(\vec{r}, t)$ は(3-25)式を満足する。この波動関数は容易に解くことはできない。そこで、第0近似として、この波動関数を次式で表される1s状態の波動関数とする。

$$\phi_i(\vec{r}, t) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} \exp(-Zr) \exp(i\varepsilon_i t) \quad (3-30)$$

ここで、 ε_i は1s状態のエネルギー固有値である。また、終状態の波動関数 $\phi_f(\vec{r}, t)$ は(3-25)式からポテンシャルの項を除いた方程式の解であり、次式のように定常状態の球面波で表される。

$$\phi_f(\vec{r}, t) = k \sqrt{\frac{2}{L}} j_{ik}(kr) Y_{ik, mk}(\hat{r}) \exp(i\varepsilon_f t) \quad (3-31)$$

L は規格化定数であり、 l_k, m_k は各々終状態の方位量子数、磁気量子数である。また、 j_{ik} は球ベッセル関数である。 ε_f 終状態のエネルギーで、 k と次式で関係づけられる。

$$\varepsilon_f = \frac{k^2}{2} \quad (3-32)$$

原子系の終状態を以上のように扱った場合、(3-27)式の原子系の終状態密度 $\rho_f(\epsilon_f)$ は次式のように表される。

$$\rho_f(\epsilon_f) = \frac{L}{2\pi k} \quad (3-33)$$

(3-27)式の原子核励起遷移確率を具体的に計算する場合、次に示すクーロンポテンシャルのフーリエ逆変換表示を用いる。

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} \frac{4\pi}{q^2} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{x}) \quad (3-34)$$

(3-24)式において、 $\vec{x} = \vec{R} - \vec{r} - \vec{a}(t)$ とすれば(3-29)式で表されるクーロンポテンシャルのフーリエ逆変換表示ができる、(3-28)式の被積分関数は \vec{R}, \vec{r} そして t の関数の積で表される。その場合、次式のように $\exp[i\vec{q} \cdot \vec{a}(t)]$ を展開すると、 \vec{q} の関数と t の関数との積で表すことができる。

$$\begin{aligned} & \exp[i\vec{q} \cdot \vec{a}(t)] \\ &= \sum_{N1=-\infty}^{+\infty} \sum_{N2=-\infty}^{+\infty} (-i)^{N1+N2} J_{N1}\left(\frac{1}{2} \alpha_0 q\right) J_{N2}\left(\frac{1}{2} \alpha_0 q\right) \\ & \times \exp[i\{(N_1 + N_2)\theta_q + (N_1 - N_2)\omega t\}] \end{aligned} \quad (3-35)$$

ただし、

$$\alpha_0 = \frac{A_0}{\omega} = \frac{E_0}{\omega^2} \quad (3-36)$$

である。また、(3-35)式の J は第1種ベッセル関数である。(3-24, 35)式を(3-28)式に代入すると、 $t \rightarrow \infty$ の極限での原子核励起遷移確率は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} P_{fi}(t) &= \frac{1}{2I_i + 1} \sum_{Mi, Mf} \sum_{ik, mk} \int d\epsilon_f \left| \sum_{N1=-\infty}^{+\infty} M_{fi}^{(N1, N+N1)} \right|^2 \\ & \times 2\pi \delta(\omega_N + \epsilon_f - \epsilon_i - N\omega) \rho_f(\epsilon_f) t \end{aligned} \quad (3-37)$$

$$\begin{aligned}
M_{fi}^{(N_1, N+N_1)} = & - \frac{(-i)^{N+2N_1}}{2\pi^2} \int d\vec{q} \frac{1}{q^2} J_{N_1}\left(\frac{1}{2}a_0 q\right) J_{N+N_1}\left(\frac{1}{2}a_0 q\right) \\
& \times \langle \phi_f(\vec{R}) | \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}) | \phi_i(\vec{R}) \rangle \\
& \times \langle \phi_f(\vec{r}) | \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) | \phi_i(\vec{r}) \rangle \\
& \times \exp[i(N+2N_1)\theta_q]
\end{aligned} \tag{3-38}$$

(3-27)式の δ はデルタ関数であり、その括弧内の数式はエネルギー保存を表している。また、N は正の整数のとき系に吸収される光子の数（負の整数のとき系から放出される光子の数）を表している。(3-28)式の ϕ_i, ϕ_f は各々初期状態の波動関数(3-30)式、終状態の波動関数(3-31)式における空間部分の波動関数である。(3-27)式で時間を無限大にしているが、これは終状態がこの取扱いにより確定したエネルギー状態となるからである。実際には、単位時間当たりの遷移確率を計算すれば良いので、単位時間当たりの遷移確率 W_{fi} は(3-37)式を時間 t でわった値となる。

以上の取扱いにより、強レーザー場による原子核励起過程を量子論的に表現することができるようになった。(3-37)式の計算から、第Ⅱ章の場合と異なり、原子系の終状態が確定している原子核励起遷移確率を得ることができる。また、(3-21, 22, 23)式のユニタリ変換、(3-29), (3-34), (3-35)式のクーロンポテンシャルの取扱いにより、第Ⅱ章では取り扱うことのできなかった多光子吸収を解析的な形で表現することが可能となった。

2.4 強レーザーによる水素類似原子の多光子吸収イオン化

強レーザー場の原子核励起過程において、レーザー場から吸収したエネルギーが原子核系と原子系に分配されるが、定性的に考えて、原子系がそのエネルギーの大半を受け取ると思われる。

そこで、本研究では、原子核を質点として扱い、強レーザーによる水素類似原子の多光子吸収イオン化についても研究することにした。また、レーザー強度を大きくした場合、この理論で提唱するような原子核と原子とのクーロンポテンシャルによる衝突を媒介として多光子吸収イオン化が起こり得るのか調べることにした。

強レーザーによる水素類似原子の多光子吸収イオン化は、強レーザーの原子核励起過程と同様の過程を経るが、異なる点は原子核が励起しないことである。したがって、単位時間当たりのイオン化確率 W_{fi}^{ion} は、(3-37, 38)式から原子単位系を用いて次式で表される。

$$\begin{aligned}
W_{fi}^{ion} = & \sum_{ik} \sum_{mk=-lk}^{+lk} \int d\epsilon_f \left| \sum_{N_1=-\infty}^{+\infty} M_{fi}^{(N_1, N+N_1)} \right|^2 \\
& \times 2\pi\delta(\epsilon_f - \epsilon_i - N\omega)\rho_f(\epsilon_f)
\end{aligned} \tag{3-39}$$

$$\begin{aligned}
M_{fi}^{(N1,N+N1)} = & - \frac{(-i)^{N+2N1} Z}{2\pi^2} \int dq \frac{1}{q^2} J_{N1}\left(\frac{1}{2}a_0 q\right) J_{N+N1}\left(\frac{1}{2}a_0 q\right) \\
& \times \langle \phi_f(\vec{r}) | \exp(-iq \cdot \vec{r}) | \phi_i(\vec{r}) \rangle \\
& \times \exp[i(N+2N1)\theta_q]
\end{aligned} \tag{3-40}$$

ここで、 Z は水素類似原子の原子番号である。原子系の波動関数は、原子核励起過程と同様に初期状態は1s状態、終状態は、角運動量 l_k 、磁気量子数 m_k の球面波としている。また、(3-40)式の行列要素は解析的に計算可能で次式で表される。

$$\begin{aligned}
& \langle \phi_f | \exp(-iq \cdot \vec{r}) | \phi_i \rangle \\
= & 4(-i)^{lk} k \sqrt{\frac{2\pi Z^3}{L}} f_{lk}(q) Y_{lm,mk}^*(\hat{q})
\end{aligned} \tag{3-41}$$

ただし、 f_{lk} は、

$$f_{lk}(q) = -\frac{Z}{2k^2 q^2} Q'_{lk}\left(\frac{Z^2 + q^2 + k^2}{2kq}\right) \tag{3-42}$$

であり、 Q'_{lk} は第2種ルジャンドル関数の1階微分である。(3-41, 42)式を用いて、1s状態からN光子吸収による単位時間当たりのイオン化確率を計算する。(3-39)式はN光子吸収によるイオン化確率を与えてるので、Nについて和をとったものが、全イオン化確率を与える。全イオン化確率 W_{fi}^{Total} とすると、

$$W_{fi}^{Total} = \sum_N W_{fi}^{(N)}, \tag{3-43}$$

$$W_{fi}^{(n)} = W_{fi}^{ion} \tag{3-44}$$

で表される。

3. 計算結果

今回の研究では、強レーザーによる水素類似原子のイオン化について、そのイオン化確率の計算を行った。レーザーは原子核励起過程で考えているXeClレーザー（光子のエネルギー4[eV]）として計算を行った。また、このレーザー場の電場（強度）を変数として、多光子吸収によるイオン化確率の強度依存性を調べた。

電場 E_0 を 3.0×10^{-4} [a.u.] (レーザー強度 6.3×10^9 [W/cm²]), 3.0×10^{-3} [a.u.] (6.3×10^{11} [W/cm²]), 3.0×10^{-2} [a.u.] (6.3×10^{13} [W/cm²]) と 3通り設定して、水素原子 ($Z=1$) の N光子吸収によるイオン化確率を求めた。XeClレーザーのもつ光のエネルギーは 4[eV] なので、

水素原子のイオン化は4光子吸収から起こる。4光子吸収の場合、放出される電子の運動エネルギーは2.4[eV]である。

電場 E_0 が 3.0×10^{-4} [a. u.] の場合のN光子吸収によるイオン化確率を図III-1(電子の終状態の角運動量 $l_{kf} = 0$)、図III-2(電子の終状態の角運動量 $l_{kf} = 1$)および図III-3(電子の終状態の角運動量 $l_{kf} = 2$)に示す。これらの角運動量について和をとったものをIII-4に示す。電場 E_0 が 3.0×10^{-3} [a. u.] の場合について、同様に図III-5~9に示す。電場 E_0 が 3.0×10^{-2} [a. u.] の場合について、同様に図III-9~12に示す。また、(3-43)式で表される全イオン化確率を表III-2に示す。

各々の図から、4光子吸収および5光子吸収の場合に確率が大きく、8光子吸収以上では、確率が非常に小さくなることが分かる。これは、(3-41)式で表される行列要素が、電子の運動エネルギーが大きくなると、逆に小さくなるためである。また、電子の角運動量 l_{kf} が0の場合に確率が大きく、角運動量が1以上では確率が小さくなることが分かる。これは、電子の運動エネルギーが0に近いために、電子のもつ角運動量もほぼ0に近くなるためである。したがって、電子の終状態が角運動量0で零付近のエネルギー状態になるイオン化過程が、数個の光子吸収によるイオン化過程で重要であることが分かる。

また、表III-2から、レーザー場の電場の強さ、すなわちレーザー強度を大きくすると、イオン化確率の値も大きくなることが分かる。これは、(3-40)式中のベッセル関数が電場の(吸収する光子の数)乗を初項としているからである。すなわち、イオン化確率の初項がレーザー強度の(吸収する光子の数)乗になっているためである。

表III-2から分かるように、電場の強さが 3.0×10^{-2} [a. u.] のときに、単位時間当たりの全イオン化確率は 8.1×10^{11} [s^{-1}] となる。この確率の大きさは、実験でも十分確認できるものである。

4. まとめ

ユニタリ変換を用いて強レーザー場の原子系を記述することで、強レーザーによる原子核励起過程を量子論的に定式化することができることが、本研究によって分かった。この量子論的取扱いを用いて、強レーザーによるクーロンポテンシャルを媒介とした水素原子のイオン化に関して、単位時間当たりのイオン化確率の計算を行った。その結果、このような過程を経るイオン化は、電場 0.33 [a. u.], 光のエネルギー 4.0 [eV] で、単位時間当たりの全イオン化確率 8.1×10^{11} [s^{-1}] という値を得た。このレーザー場は、摂動として取扱うことのできない場であるが、ユニタリ変換を用いてレーザー場の原子系を扱うことによって量子論的に計算することができた。また、このレーザー強度はそれほど大きいものではないことと、単位時間当たりのイオン化確率が測定にかかり得る値となっていることから、既存のXeClレーザーで実験を行うことは可能であると思われる。

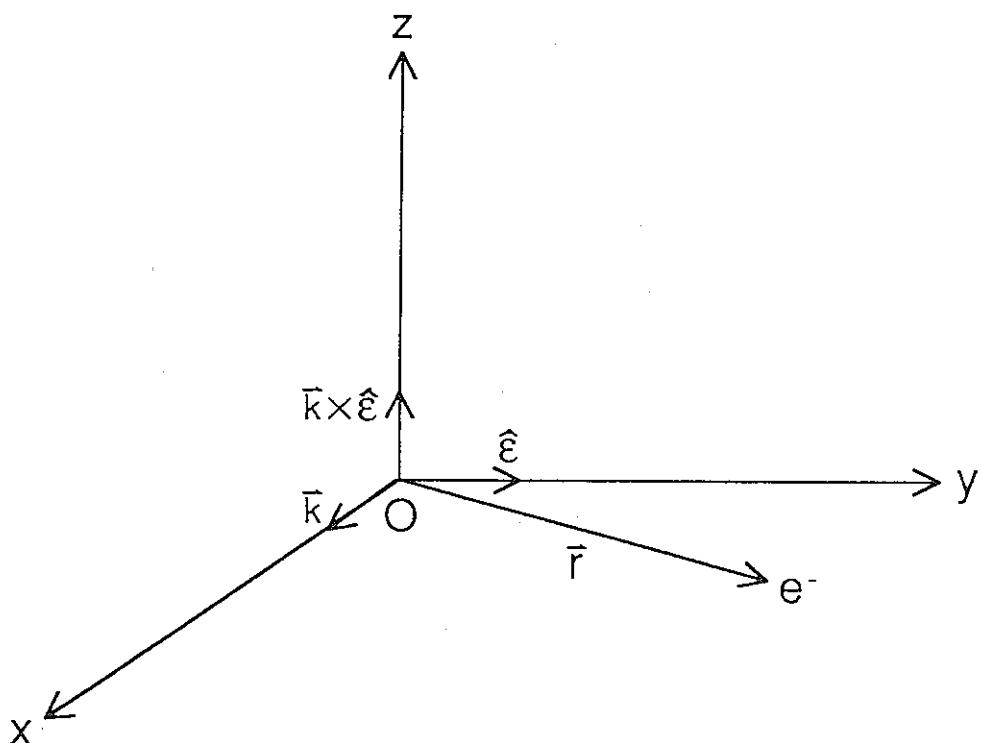
今回の研究では、水素原子の多光子吸収によるイオン化についてのイオン化確率の計算を行ったが、今後、フッ素19の水素類似原子の多光子吸収によるイオン化について、原子系を古典的に扱った場合のレーザー場で同様な計算を行う。また、これと並行して、フッ素19の基底状態から第1励起状態への原子核励起遷移確率を計算し、古典で得られた 10^{-3} 程度という比較的大きな値になるかを調べる。

第IV章 ま と め

核種変換の新手法として、大出力レーザー（強レーザー）を用いた多光子吸収による原子核励起が考えられている。本研究では、対象核種をフッ素16として、強レーザーによる原子核励起が物理的に起こり得る現象であるのかの研究を行っている。強レーザー場の原子系を古典的に扱った場合、電場 $30[\text{a.u.}] = 1.545 \times 10^{11} [\text{V/cm}]$ （レーザー強度 $6.3 \times 10^{18} [\text{W/cm}^2]$ に相当）、光のエネルギー $4 [\text{eV}]$ で原子核励起確率 10^{-3} を得た。この値は、現象を確認するのに十分大きい値である。しかし、第II章の結論でのべたように、原子系を外場として扱っているために、原子系のエネルギー状態が確定されていない。したがって、求めた確率も確定した値ではない可能性がある。だが、第III章のような原子系を量子論的に取扱うことによって、古典的に原子系を扱ったときに生じた問題は現れなくなった。

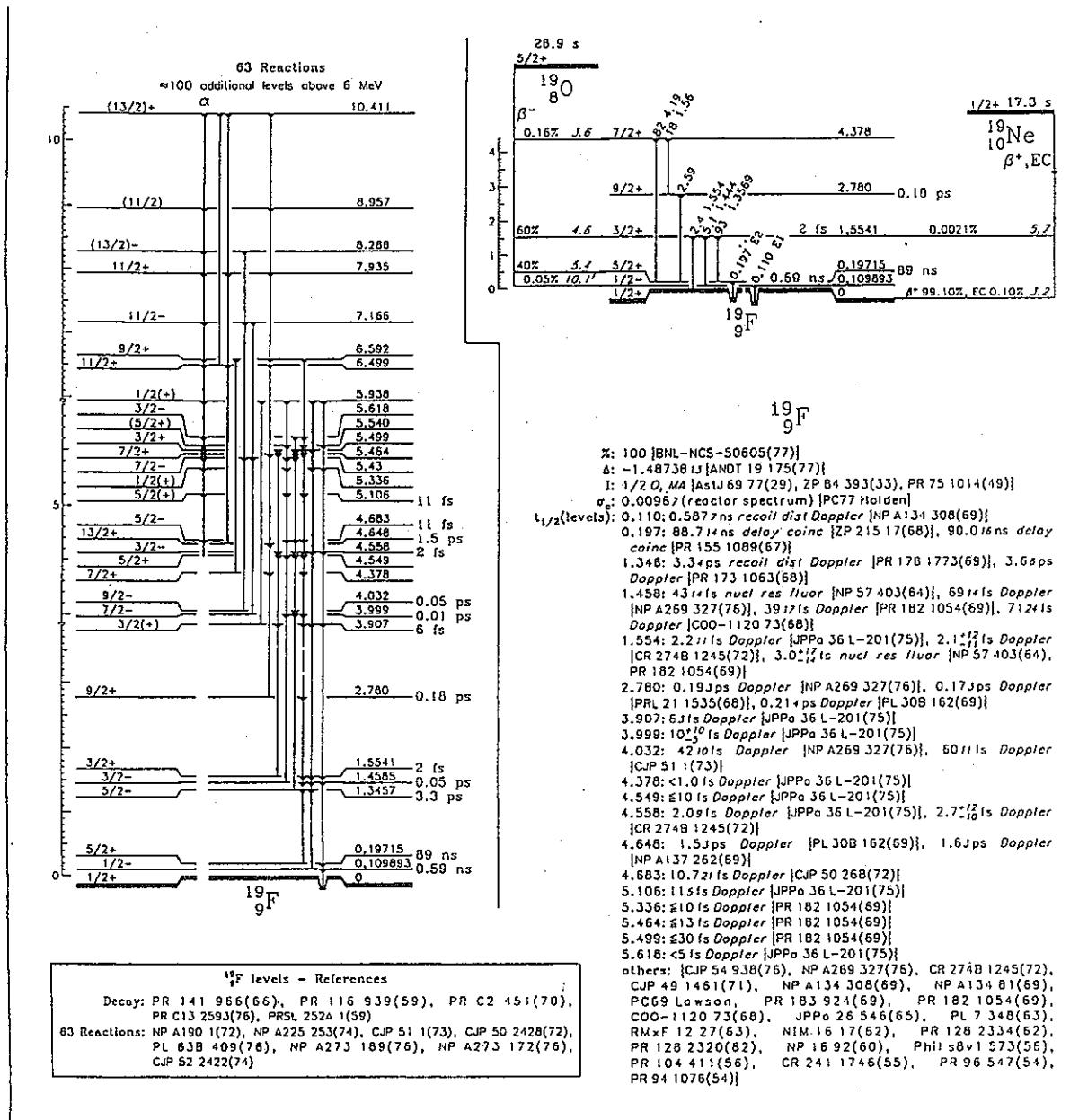
今後、原子系を古典的に扱った場合と同様に、原子系を量子論的に扱った場合の原子核励起遷移確率を計算する。そして、その値によって、強レーザーによる原子核励起が物理的に起こり得る現象か判断する。また、それと同時に、工学的に応用可能な現象かも併せて判断する。

量子論的に原子核励起遷移確率を計算する上で困難な点が、現在のところ存在する。それは、原子核が励起するためには数万光子吸収しなくてはならなく、(3-37, 38) 式に現れるベッセル関数も数万次まで計算しなくてはならないことである。従来のベッセル関数では、せいぜい数十次程度の計算を考慮にいれたものであるので、数万次のベッセル関数を計算できない。今後の課題としては、精度の良い数万次のベッセル関数の副プログラムを作成することである。副プログラム作成後、数万光子吸収による原子核励起遷移確率の計算を行う。

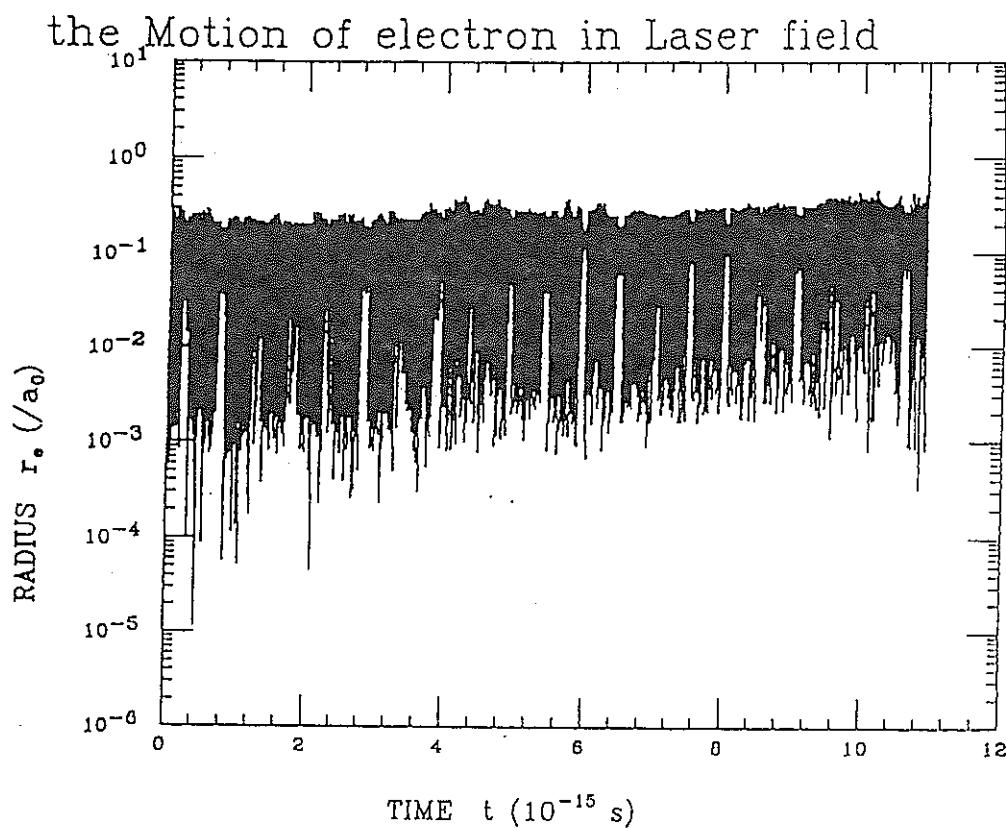


図II-1 レーザー場の原子系の座標。

レーザー場の伝播ベクトル \vec{k} を r 軸方向に、分極ベクトル $\hat{\epsilon}$ を y 軸にとる。この2つのベクトル外積 $\vec{k} \times \hat{\epsilon}$ が z 軸方向になる。原子系の座標は、原子核を原点にとり、電子の位置座標を \vec{r} ととつていい。

図 II - 2 ^{19}F のエネルギー準位。

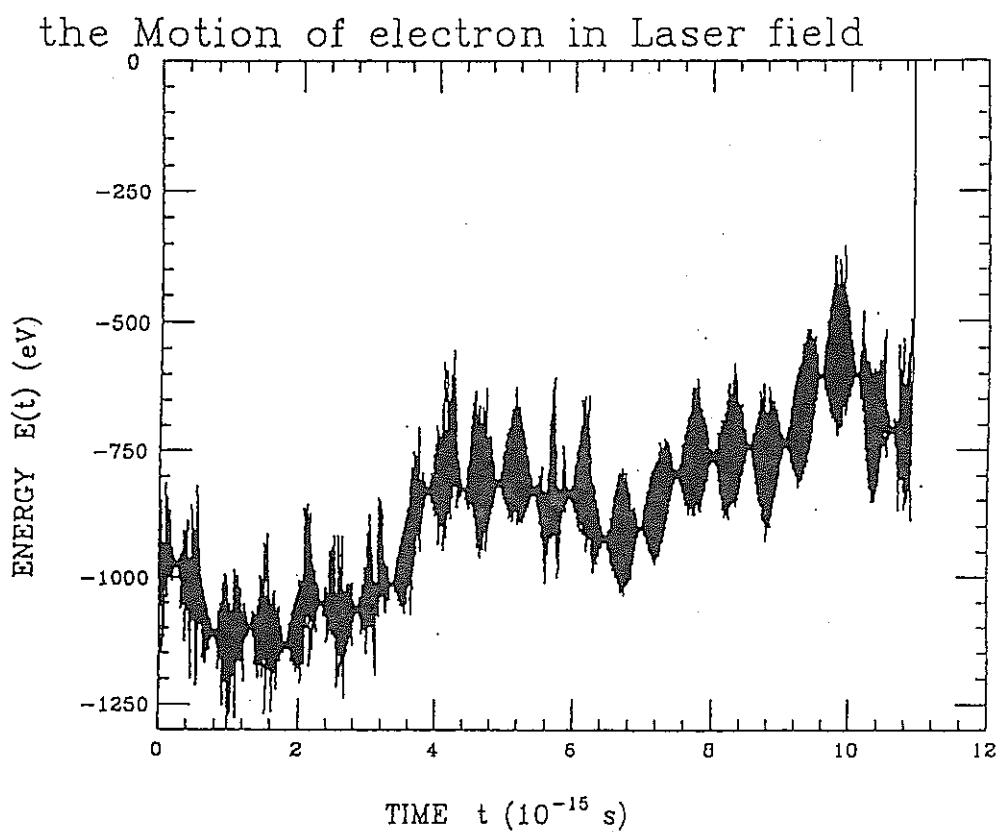
今回の計算では、基底状態から第1励起状態への原子核励起を考えた。そのエネルギー差は $0.109893 \text{ [MeV]} = 109.893 \text{ [keV]}$ である。核種変換するには、 ^{19}O , ^{19}Ne のレベル以上にレーザー場から電子を介して受け取るエネルギーを上げなければならぬ。



図II-3 レーザー場における ^{19}F の原子半径。

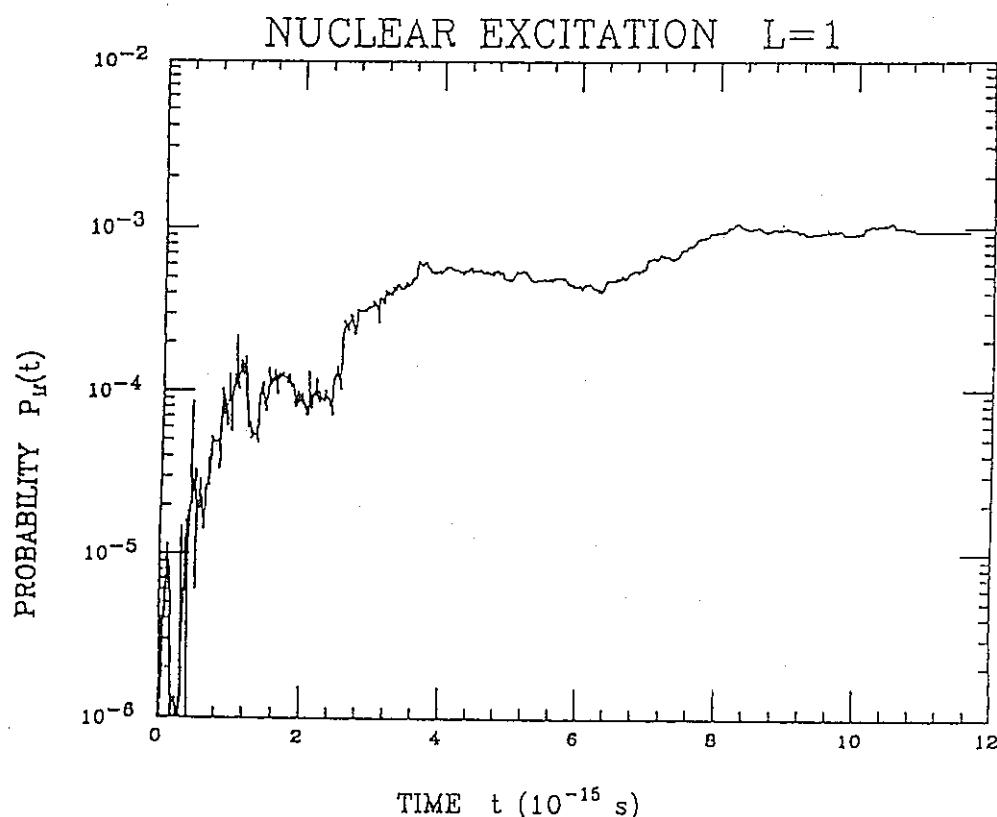
ここで、 a_0 はボーア半径 (5.3×10^{-8} [cm]) である。

原子核半径が 3.5×10^{-13} [cm] (6.6×10^{-5} [$/a_0$]) であるので、電子が頻繁に原子核に近づくことが分る。最終的には、原子のイオン化により電子は原子核から遠ざかる。



図II-4 レーザー場における ^{19}F 原子系の全エネルギー。

原子系は負のエネルギー状態を振動しているが、最終的にイオン化している。



図II-5 ^{19}F の原子核励起遷移確率 ($E1$ 遷移)。

図II-3の原子半径と対応させてみると、電子が原子核近づいたときに確率も変化することが分る。

表III-1 Floquet ハミルトニアン H_F および固有ベクトル $|q_\beta\rangle$ 。

ここで、 ε_α は α 状態のエネルギー、 ε_β は β 状態のエネルギーである。

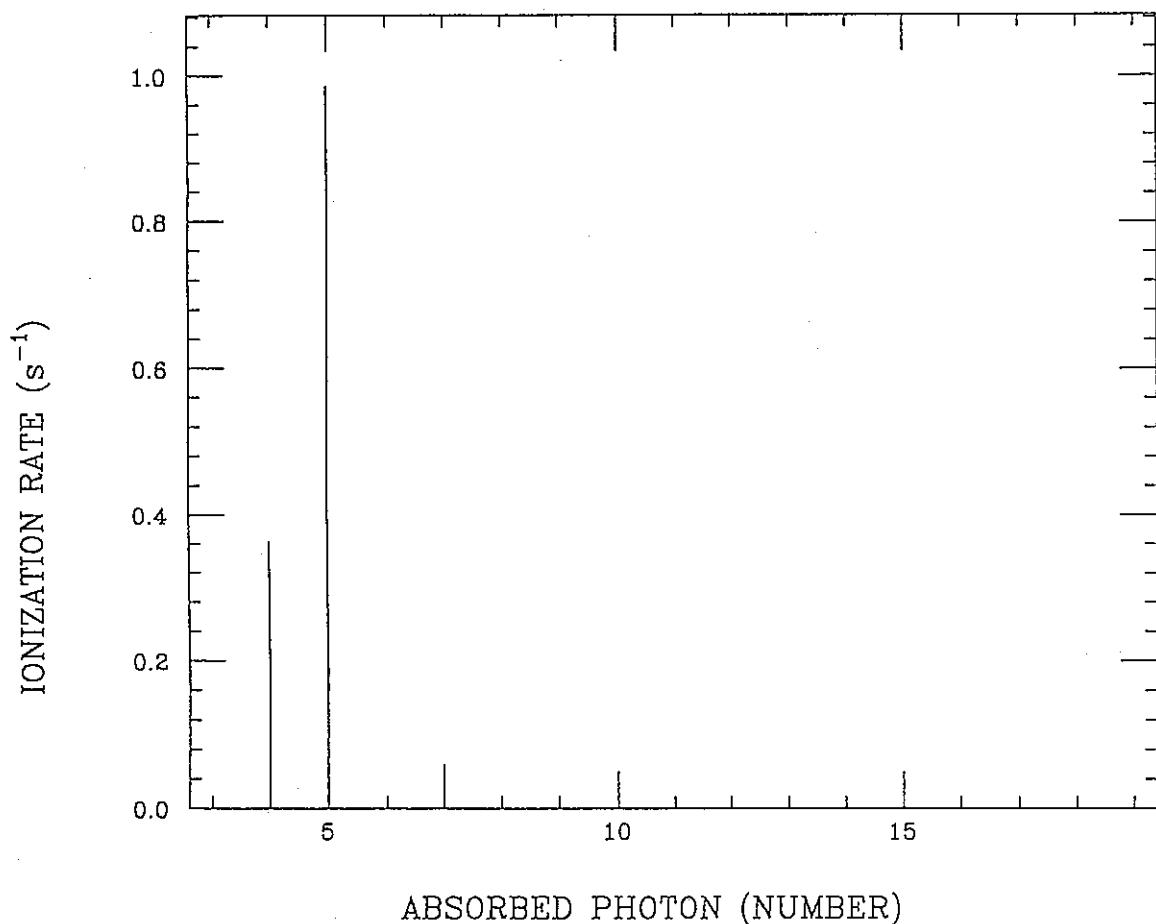
$a_{\alpha\beta} = (\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta) \langle \psi_\alpha | r \cos \theta | \psi_\beta \rangle$ (ただし $\vec{p} = -i[\vec{r}, H_0]$ を用いた)、 $b = \frac{A_0^2}{2}$ である。また、原子单位径 ($m_0 = e = \hbar = 1$) を用いて表している。

$$H_F = \begin{bmatrix} \dots & & & & & & \\ \cdot & 0 & \frac{a_{\alpha\alpha}}{2} & -\frac{b}{4} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & -\frac{a_{\alpha\alpha}}{2} & 0 & 0 & -\frac{b}{4} & 0 & 0 \\ \cdot & \varepsilon_\alpha + \frac{b}{2} - \omega & 0 & 0 & \frac{a_{\alpha\alpha}}{2} & -\frac{b}{4} & 0 \\ \cdot & 0 & \varepsilon_\alpha + \frac{b}{2} - \omega & -\frac{a_{\alpha\alpha}}{2} & 0 & 0 & -\frac{b}{4} \\ \cdot & 0 & -\frac{a_{\alpha\alpha}}{2} & \varepsilon_\alpha + \frac{b}{2} & 0 & 0 & \frac{a_{\alpha\alpha}}{2} \\ \cdot & \frac{a_{\alpha\alpha}}{2} & 0 & 0 & \varepsilon_\alpha + \frac{b}{2} & -\frac{a_{\alpha\alpha}}{2} & 0 \\ \cdot & -\frac{b}{4} & 0 & 0 & -\frac{a_{\alpha\alpha}}{2} & \varepsilon_\alpha + \frac{b}{2} + \omega & 0 \\ \cdot & 0 & -\frac{b}{4} & \frac{a_{\alpha\alpha}}{2} & 0 & 0 & \varepsilon_\alpha + \frac{b}{2} + \omega \\ \dots & & & & & & \end{bmatrix}$$

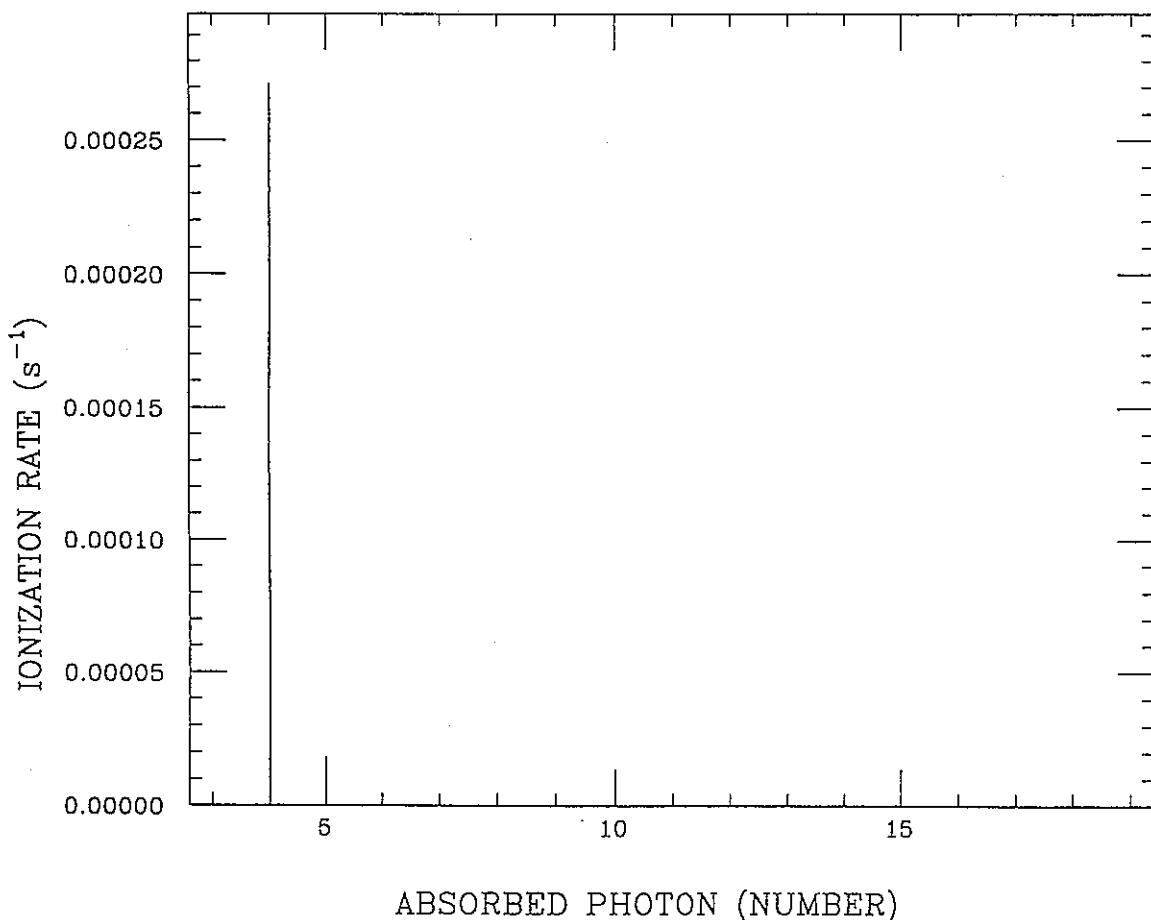
$$|q_\alpha\rangle = \begin{bmatrix} \dots \\ \alpha, -n \\ \beta, -n \\ \vdots \\ \alpha, 0 \\ \beta, 0 \\ \vdots \\ \alpha, n \\ \beta, n \\ \vdots \end{bmatrix} \quad \xrightarrow{\text{ } \alpha, \text{ k番目} \text{ }} \quad |q_{\alpha k}\rangle = \begin{bmatrix} \dots \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{bmatrix}$$

表III-2 電場を変えた場合の水素原子の全イオン化確率。
光のエネルギーは4 [eV]である。

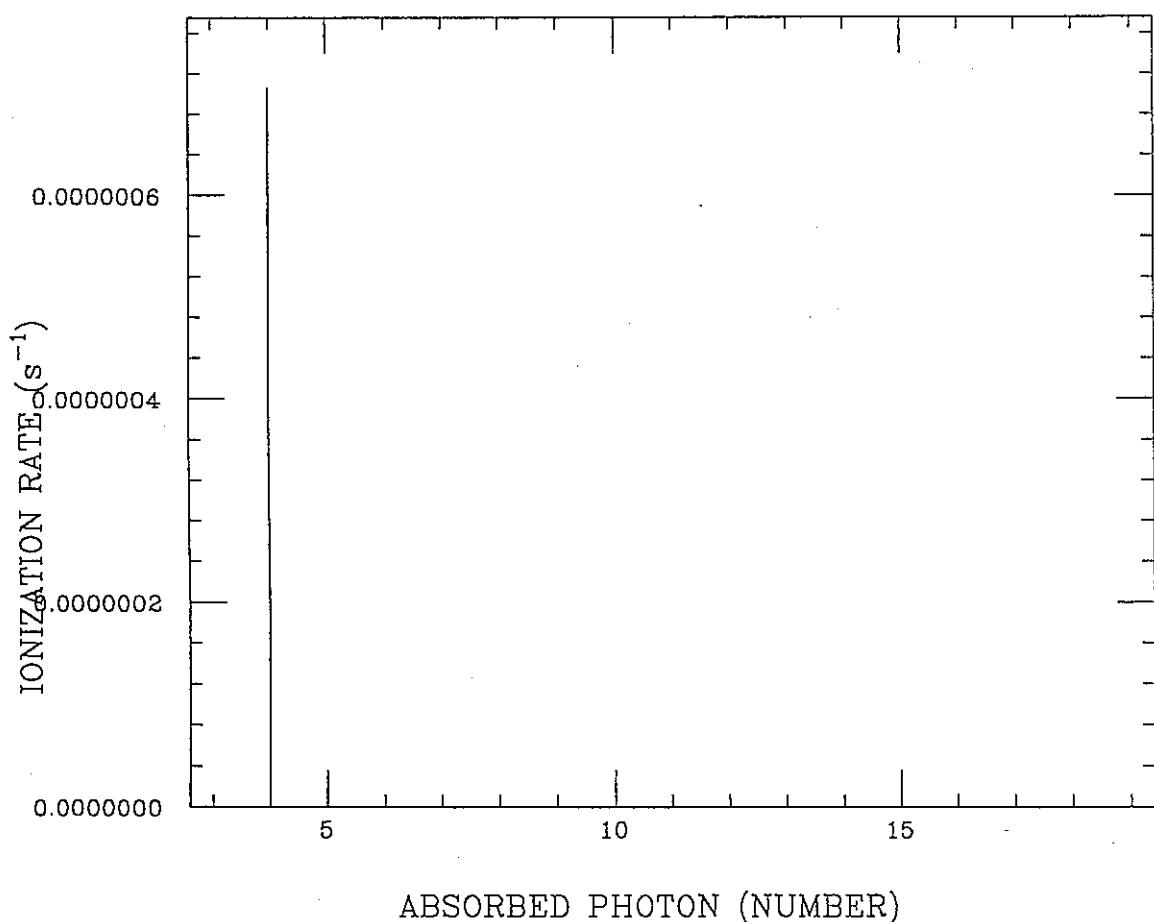
電場の強さ E_0 [a.u.]	全イオン化確率 W_{fi}^{total} [s ⁻¹]
3.0×10^{-4}	1.43
3.0×10^{-3}	1.39×10^6
3.0×10^{-2}	8.13×10^{11}



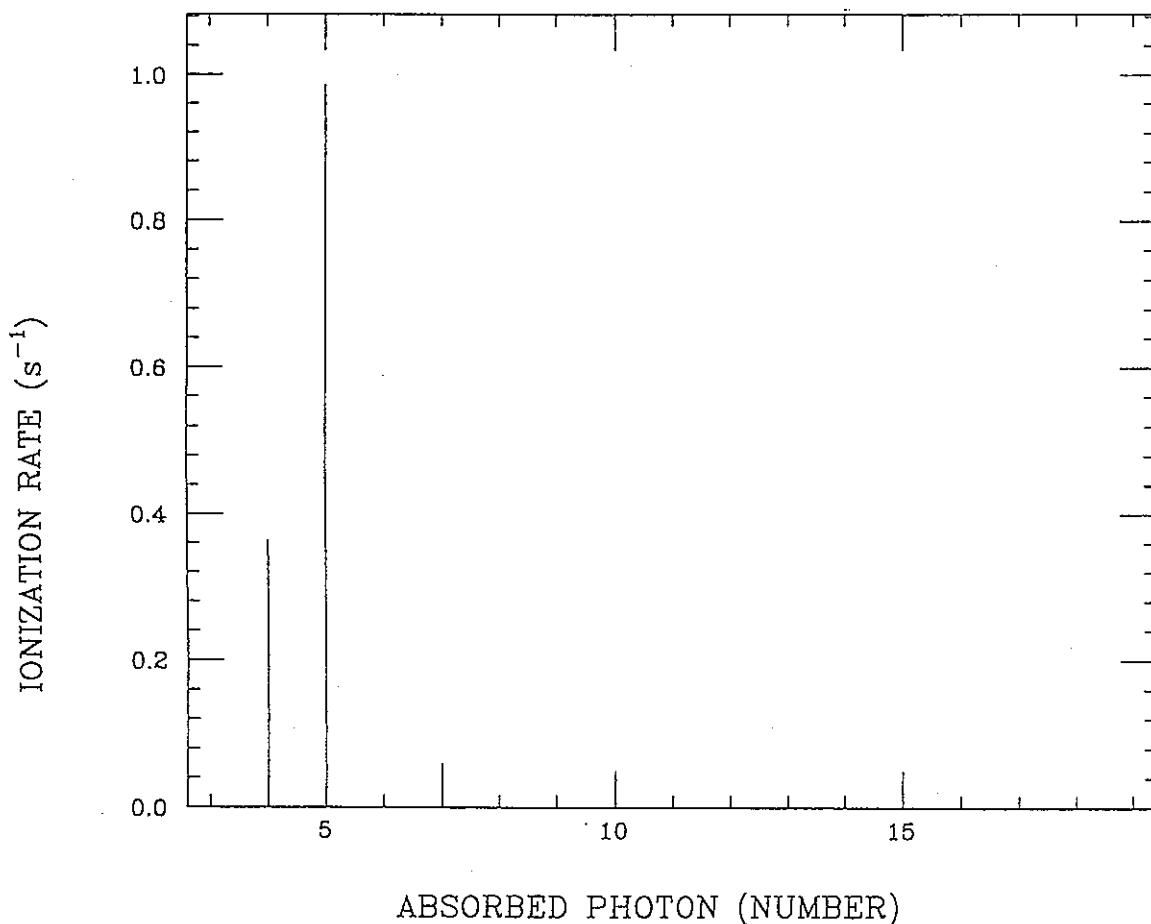
図III-1 終状態の角運動量0の場合の単位時間当たりの水素原子のイオン化確率。
電場 3.0×10^{-4} [a. u.], 光のエネルギー4.0[eV]のレーザーを照射した場合の単位時間当たりのイオン化確率である。5光子吸収の場合が最も大きく、次に4光子吸収、7光子吸収となっている。



図III-2 終状態の角運動量1の場合の単位時間当たりの水素原子のイオン化確率。
電場 3.0×10^{-4} [a. u.], 光のエネルギー4.0 [eV] のレーザーを照射した場合の単位時間当たりのイオン化確率である。4光子吸収の場合が最も大きく、次に5光子吸収となっている。

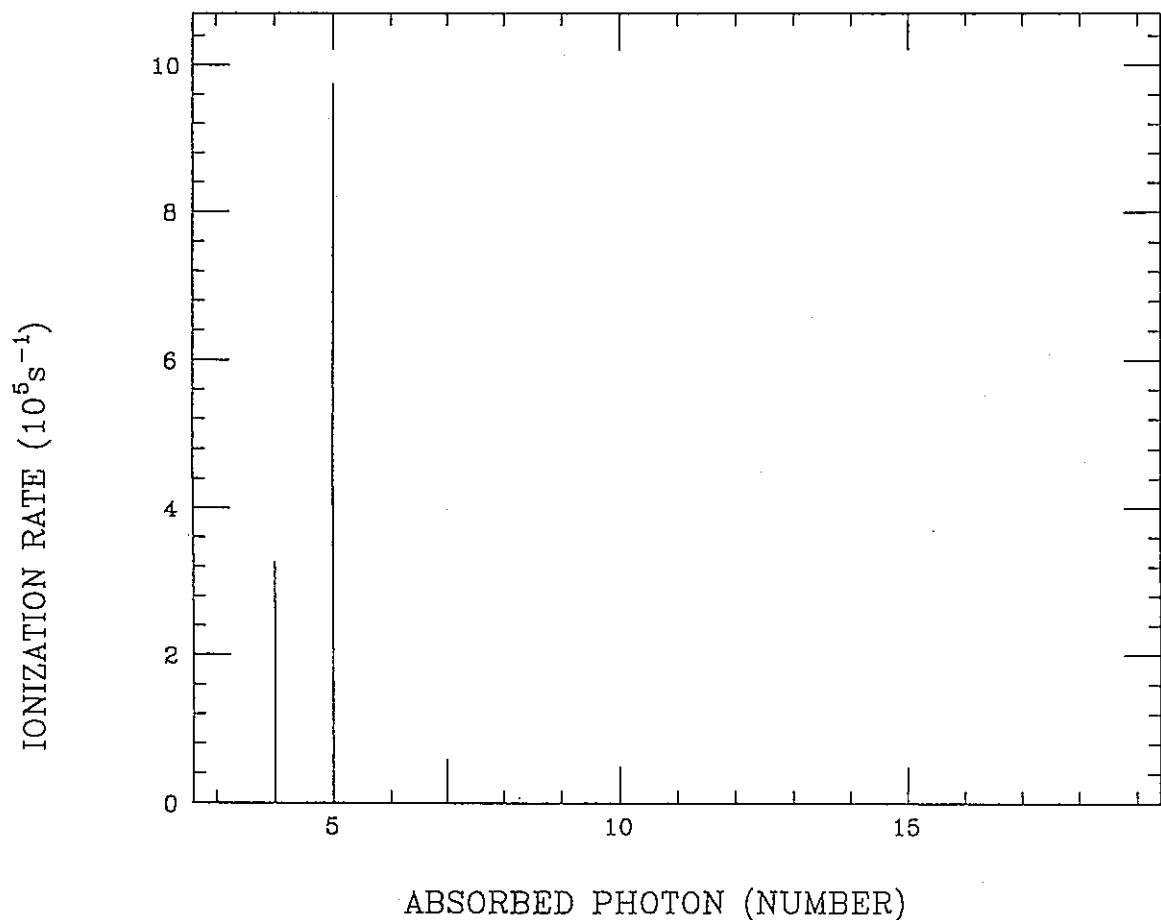


図III-3 終状態の角運動量2の場合の単位時間当たりの水素原子のイオン化確率。
電場 3.0×10^{-4} [a. u.], 光のエネルギー4.0[eV] のレーザーを照射した場合の単位時間当たりのイオン化確率である。4光子吸収の場合が最も大きく、次に5光子吸収となっている。

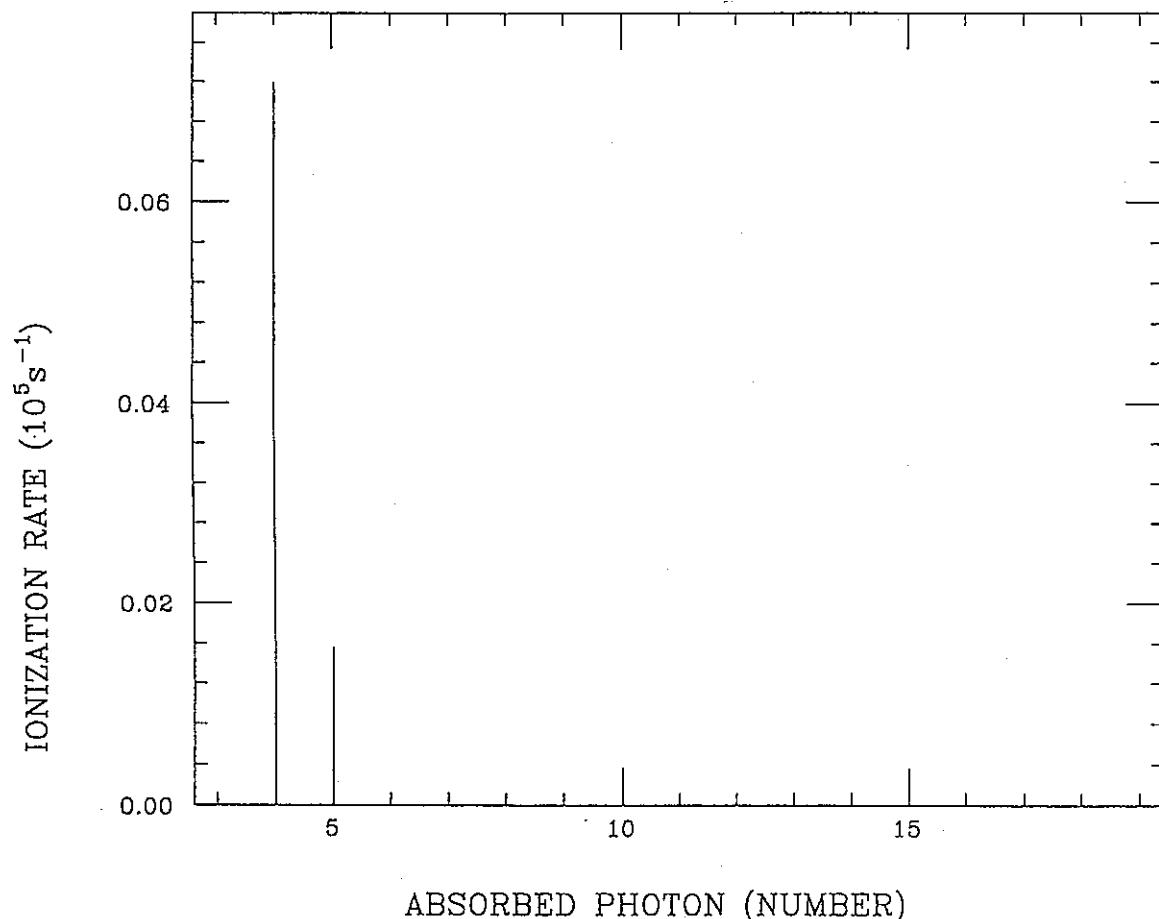


図III-4 単位時間当たりの水素原子イオン化確率。

電場 3.0×10^{-4} [a. u.], 光のエネルギー 4.0 [eV] のレーザーを照射した場合の単位時間当たりのイオン化確率である。ほぼ、終状態の電子の角運動量 0 の値となっている。

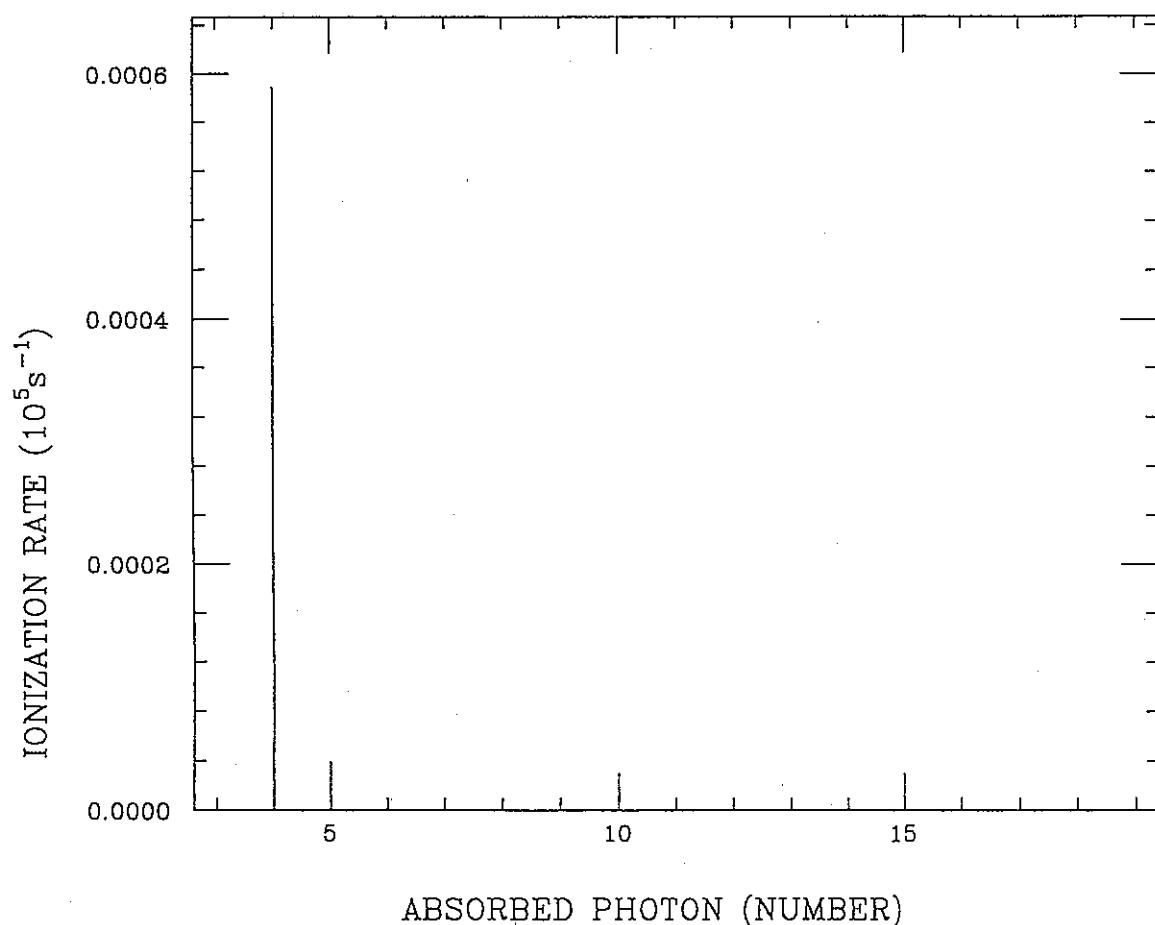


図III-5 終状態の角運動量0の場合の単位時間当たりの水素原子のイオン化確率。
電場 3.0×10^{-3} [a. u.], 光のエネルギー4.0 [eV] のレーザーを照射した場合の単位時間当たりのイオン化確率である。5光子吸収の場合が最も大きく、次に4光子吸収、7光子吸収となっている。



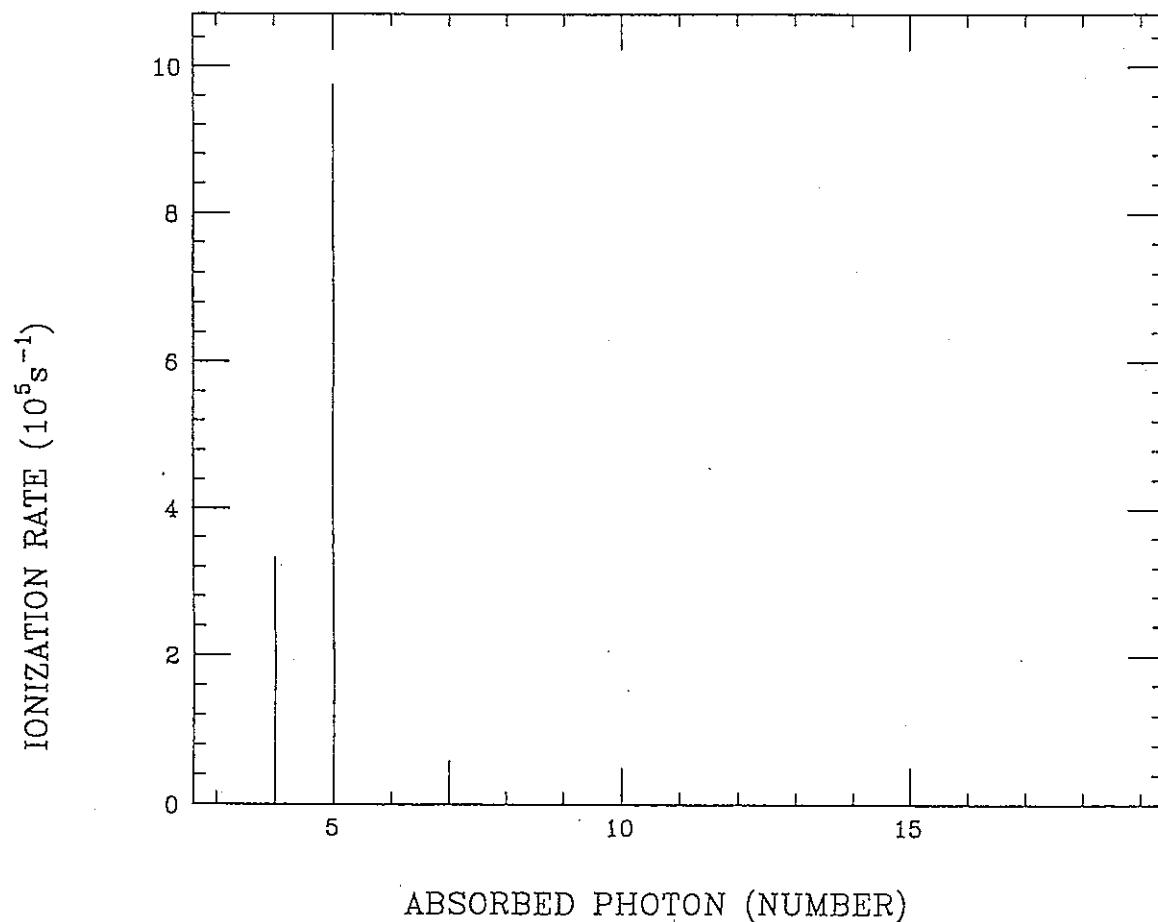
図III-6 終状態の角運動量1の場合の単位時間当たりの水素原子のイオン化確率。

電場 3.0×10^{-3} [a.u.], 光のエネルギー4.0 [eV] のレーザーを照射した場合の単位時間当たりのイオン化確率である。4光子吸収の場合が最も大きく、次に5光子吸収、7光子吸収となっている。



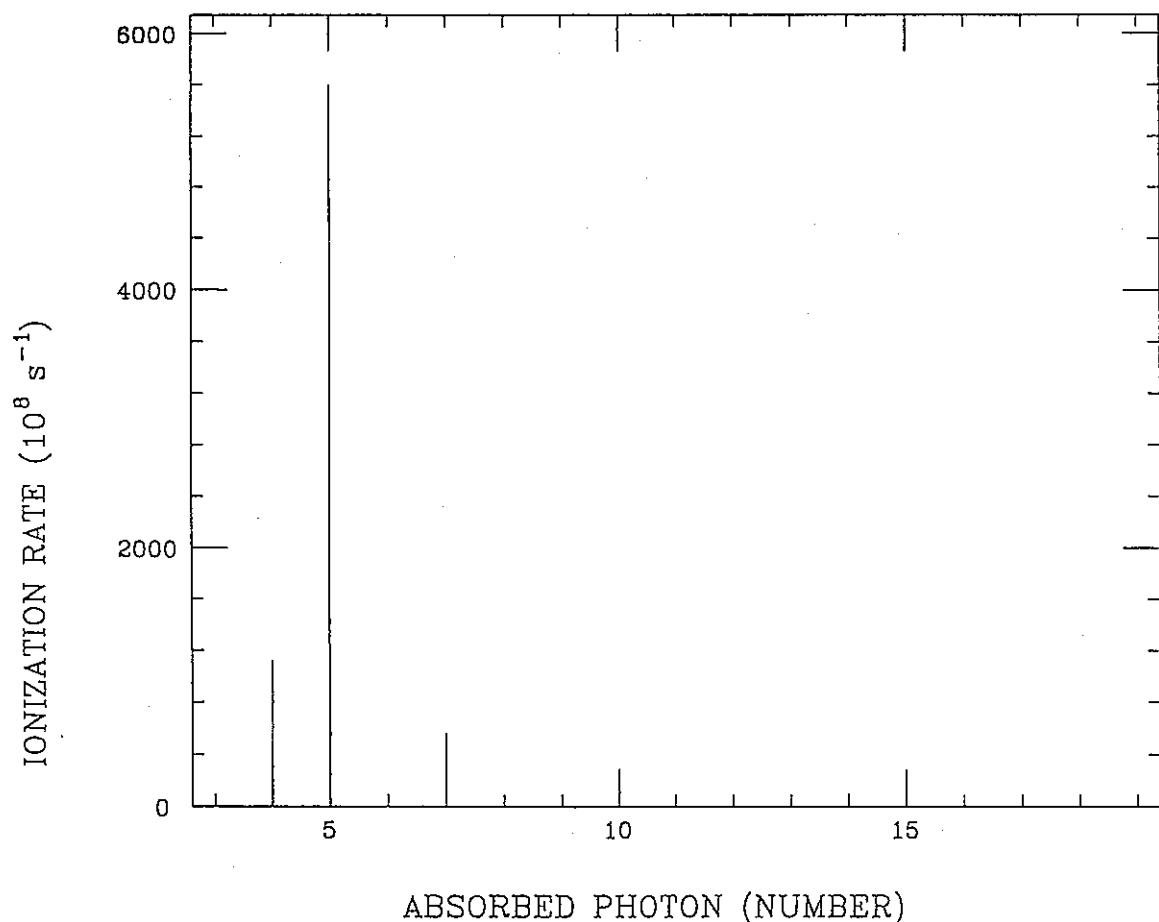
図III-7 終状態の角運動量2の場合の単位時間当たりの水素原子のイオン化確率。

電場 3.0×10^{-3} [a. u.], 光のエネルギー4.0 [eV] のレーザーを照射した場合の単位時間当たりのイオン化確率である。4光子吸収の場合が最も大きく、次に5光子吸収、7光子吸収となっている。

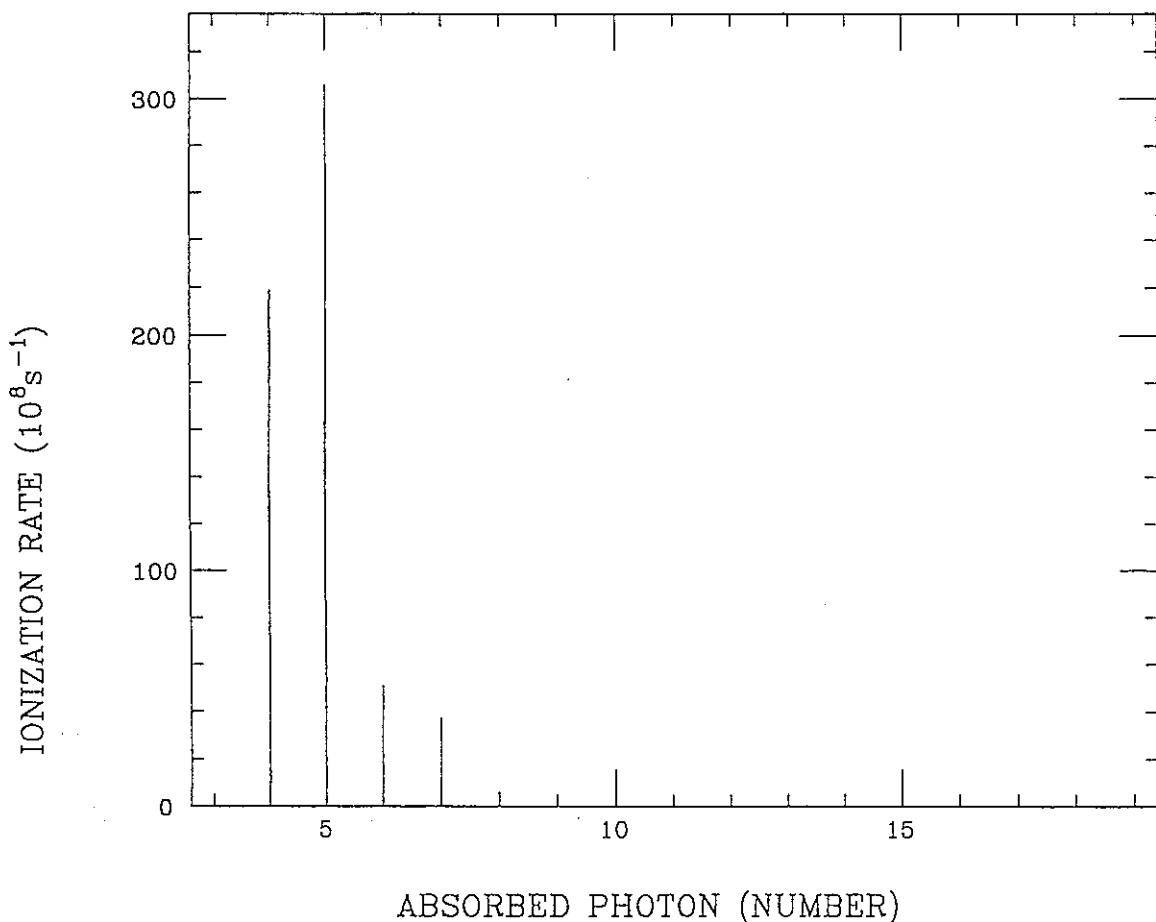


図III-8 単位時間当たりの水素原子のイオン化確率。

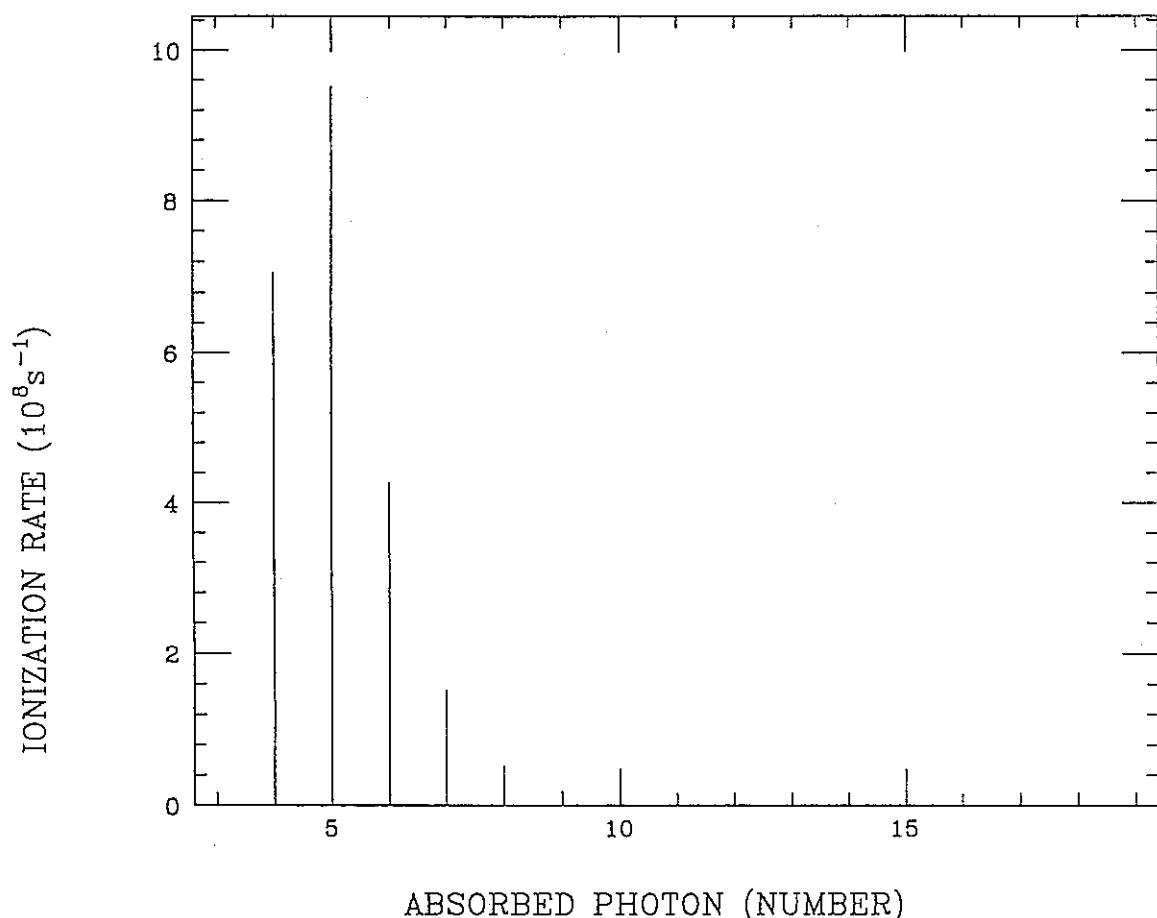
電場 3.0×10^{-3} [a. u.], 光のエネルギー4.0 [eV] のレーザーを照射した場合の単位時間当たりのイオン化確率である。図III-4と同様に電子の角運動量0の場合の値とほぼ同じ値となっている。



図III-9 終状態の角運動量0の場合の単位時間当たりの水素原子のイオン化確率。
電場 3.0×10^{-2} [a.u.], 光のエネルギー4.0 [eV] のレーザーを照射した場合の単位時間当たりのイオン化確率である。5光子吸収の場合が最も大きく、次に4光子吸収、7光子吸収となっている。

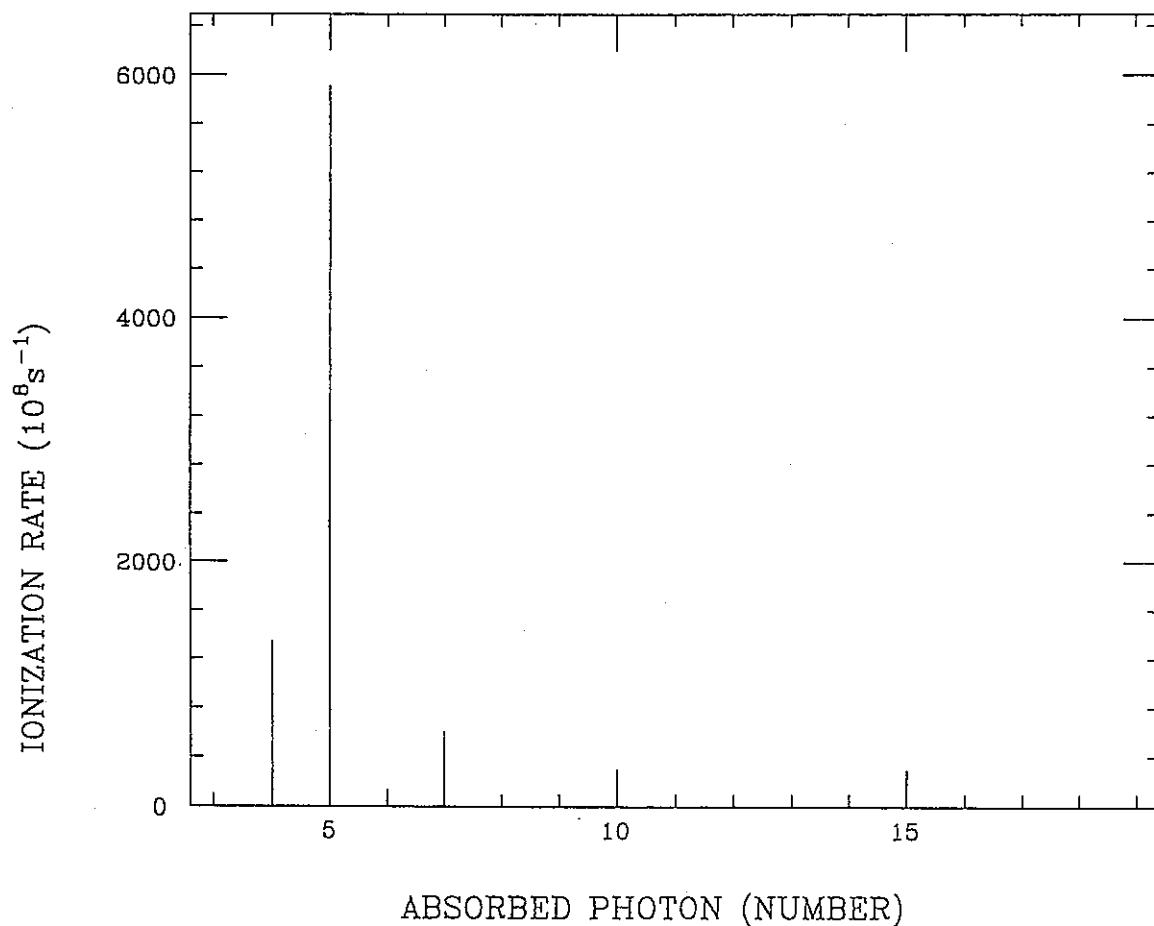


図III-10 終状態の角運動量 1 の場合の単位時間当たりの水素原子のイオン化確率。
電場 3.0×10^{-2} [a. u.], 光のエネルギー 4.0 [eV] のレーザーを照射した場合の単位時間当たりのイオン化確率である。他の電場の場合と異なり、5 光子吸収の場合が最も大きく、次に 4 光子、6 光子、7 光子吸収となっている。



図III-11 終状態の角運動量2の場合の単位時間当たりの水素原子のイオン化確率。

電場 3.0×10^{-2} [a.u.], 光のエネルギー4.0[eV] のレーザーを照射した場合の単位時間当たりのイオン化確率である。他の電場の場合と異なり、5光子吸収の場合が最も大きく、次に4光子、6光子、7光子、8光子吸収となっている。



図III-12 単位時間当たりの水素原子のイオン化確率。

電場 3.0×10^{-2} [a.u.], 光のエネルギー 4.0 [eV] のレーザーを照射した場合の単位時間当たりのイオン化確率である。ほぼ、終状態の電子の角運動量 0 の値となって いる。

参 考 文 献

- (1) J. F. Berger et al, J. Quant. Radiat. Transfer Vol. 40, No. 6, 717. (1988)
- (2) G. A. Rinker et al, SPIE Vol. 875
Short and Ultrashort Wavelength Lasers, 92. (1988)
- (3) J. H. Shirley, Phys. Rev. 138, 4B, 979. (1965)
- (4) W. C. Henneberger, Phys. Rev. Lett. 21, 12, 838. (1968)

有用金属回收・利用研究

先端技術開発室

川口 浩一

1. はじめに

Ru, RhおよびPdは互いに性質が似ているため軽白金族元素とよばれる。耐腐食性、耐高温性等に優れているため単体でメッキに用いたり、合金に微量添加して合金の耐食性の向上に用いられる。白金族の微粉末は優秀な触媒であり自動車排気ガス中のNO_xの分解をはじめ広く利用されている。そのほかに電極材としても利用されている。このように高い需要にもかかわらず、白金族は世界的にも産出地が限られ産出量も少ない。わが国では産出せず輸入に頼っている。

使用済核燃料中の白金族は⁹⁰Sr-Y, ¹³⁷Csなどとともに強い放射線源である（表1.1, 図1.1）。白金族元素の大部分は再処理工程で硝酸に溶けない不溶解残渣となり、残渣の40%を占める。残渣の放射能の大部分は¹⁰⁶Ru-Rhによるものである。したがって残渣から高放射性の白金族元素を分離・回収し利用する事は不溶解残渣の放射能を低減し後の処理処分を容易にするだけでなく、世界的に希少かつ有用な軽白金族の新しい供給源として有効である。回収された白金族はその放射能のため用途に制限があるが工業的に触媒や合金材料として利用できる可能性がある。

2. 鉛抽出ホット試験試料の電子プローブマイクロアナライザー (electron probe microanalyser, EPMA) 解析

2.1 はじめに

平成三年度に鉛抽出ホット試験が行われた。鉛抽出の性能評価のためには、不溶解残渣成分が鉛／ガラス相にどのように分配されているかを知る必要がある。X線は試料自体を通る間に減衰やビルドアップがあるため、単にピークの比をとるのではなくそれらの補正(ZAF補正^[1])が必要である。EPMA測定の結果にZAF補正を適用する前に、2%Pd含有Pd試料を調製しそのEPMAの結果にZAF補正を適用して元の濃度を再現できるか確かめた。

2.2 パラジウム2%標準鉛試料の調製とEPMA解析

粒状鉛 10gと粉末パラジウム0.2gをタンマン管坩堝に入れアルゴンを流しながら電気炉で800°C 2時間加熱した。測定部で750°Cとなった。放冷後坩堝から鉛ボタンを取り出し断面の三か所のEPMA分析を行った(図2.1a)。測定条件は加速電圧20kV, 照射電流 0.5×10^{-8} A, X線取り出し角35°であった。

EPMAの結果を表2.1に示す。パラジウムのLa線のピーク強度は標準試料の1.3~1.6%であった。これにZAF補正を行い、Pd濃度値2.2~2.7%を得た。ZAF補正とは試料中の成分元素の原子番号(Z), 質量数(A)および蛍光吸収・散乱(F)によるX線の減衰・ビルドアップの補正である。鉛の標準試料は測定されなかったため、試料中の鉛濃度を98%として標準試料の代用とした。繰り返し計算による値の改善を試みたが、パラジウム濃度が発散するので行わなかった。

2.3 鉛抽出ホット試験試料EPMAの解析

鉛抽出ホット試験試料を切断し断面の鉛相六か所、ガラス相二か所でEPMAを行った(図2.1b)。測定条件はパラジウム2%標準試料と同じである。また標準試料としてPd, Rh, Moを測定した。ピーク高さは表2.2の通りである。標準試料とのピーク高さの比を表2.3, 図2.2に示す。大部分は鉛相に分布していることがわかる。ZAF補正を試みたが、元素Xの蛍光X線に対する元素Yの吸収端の短波長側での質量吸収係数がMo, Pd, Pdについてしか試料を得られなかった。この値はX=Yを境に大きく変化するため内挿による推定ができなかった。そのため蛍光吸収・散乱の寄与の見積ができず補正はできなかった。

3. ガラス形成剤を加えない模擬残渣の鉛溶融試験

3.1 はじめに

鉛溶融試験では通常ガラス形成剤を加えるが、その場合白金族の鉛相とガラス相との間の分配が起こる。鉛相中の白金族の定量は鉛ボタンを硝酸に溶解して行う。このときPdは全量が溶解し、Ruは逆に全量が残渣となりそれぞれ定量が可能である。ところがRhは一部が酸に溶解し一部は残渣となる。そのため鉛相中のRhの定量ができずにいた。ガラス形成剤を加えず、模擬残渣と鉛のみで溶融を行うことにより、できた鉛ボタンを標準試料としてEPMA等によって定量が可能になる。

3.2 実験

用いた模擬不溶解残渣は住友金属鉱山(株)に調製を依頼したもので、LWR組成とFBR組成である。組成を表3.1に、粒度分布を図3.1a (LWR), b (FBR)に示す。走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 写真を図3.2a, bに示す。

鉛 10gと模擬残渣0.2gをタンマン管坩堝に入れ電気炉で800°C 2時間加熱した(図3.3)。試験条件を表3.2に示す。電気炉の昇温曲線を図3.4に示す。測定部位で約750°Cに達した。放冷後坩堝から鉛ボタンを取り出して切断し、断面を鏡面研磨してSEM観察、蛍光X線分析を行った。表面のエッチングは行わなかった。

3.3 結果

鉛ボタンは溶融中の酸化のため、上部に酸化物を生じていた。SEMによる断面の観察は多数の研磨剤粒子に妨害されうまく行かなかった。蛍光X線による分析ではMo, Ru, Rh, Pdのピークが検出されたが(図3.5) ピークが互いに重畠して定量はできなかった。

4. ヨウ素及びヨウ化物の有機溶媒による軽白金族金属の溶解

4.1 はじめに

貴金属を溶解する新しい手法としてヨウ素／ヨウ化物／有機溶媒系による溶解がある。ヨウ素／ヨウ化セチルピリジニウム／ベンゼン系は王水よりも速く金を溶解する。その機構はまずヨウ素が金属を攻撃して金属ヨウ化物をつくり、次いでヨウ化物イオンが錯体を形成して有機溶媒に溶解すると考えられている。溶解した貴金属は適当な還元剤により金属として回収可能である。またヨウ素／ヨウ化物及び有機溶媒は精製により再利用が可能である。

4.2 実験

図4.1に示すような装置を用いた。有機溶媒としてメタノールまたはアセトニトリルを、ヨウ化物としてテトラエチルアミンヨウ化物（T E A I）またはエチレンジアミンジヒドロヨウ化物（E D D I）を、白金族としてRu粉末、Rh粉末、Pd板、模擬不溶解残渣（LWR組成）を用いた。三角フラスコに有機溶媒 100ml、ヨウ素 5mmol、ヨウ化物10mmolを加え還流を続けた。白金族を加えて10, 30, 60分後に溶液 1mlを 2回ずつ分取し分析試料とした。溶液の分析は日本天然瓦斯㈱に依頼した。また同社よりヨウ化水素酸系溶液による溶解実験の結果の報告を受けた。

4.3 結果と考察

溶液の分析値を表4.1, 2に示す。有機溶媒系ではPdのはかはほとんど溶解しなかった。原因として試料粉末は粒径が小さいため表面酸化によって反応しにくくなっていた可能性がある。一般にRh, Ruの酸化物は金属以上に不活性なので水素還元等の前処理が必要と考えられる。ヨウ化水素酸系ではヨウ素の添加によってRhの溶解量が50%に向かっている。また模擬不溶解残渣を用いた実験ではRuがよく溶解している。通常三元素中最も溶解しにくいRuが選択的に溶解している点で興味深い現象である。

5. 模擬不溶解残渣の調製

5.1 はじめに

鉛抽出試験等に用いる模擬不溶解残渣を自分で調製することにより模擬残渣の組成をある程度コントロールできる。それまで用いていた模擬残渣が残り少なくなったため今後の試験のために新たに調製した。

5.2 実験

模擬不溶解残渣調製のスキームを図5.1に示す。Mo 3.2735g, Ru 3.2660g, Rh 0.8194g, Pd 0.8176gをめのう乳鉢でよく混合した。これをハンドプレスを用い $300\text{kgf}/\text{cm}^2$ で直径約1cm長さ約1.5cmのペレットに加圧成型した。アルゴン雰囲気下で $50\text{kgf}/\text{cm}^2$, 1500°C, 2時間焼結した。取り出し後これをステンレス乳鉢で粉碎し, 3N硝酸でリーチング後メンブランフィルターで濾過, 水洗した。乾燥後X線回析測定, SEM観察, 融光X線分析を行った。

5.3 結果と考察

操作の各段階における試料質量を表5.1に示す。収率は92.0%であった。図5.2はX線回析スペクトルである。MoO₃が同定された。Ru, Rh, Pdは強度比はほぼ一致するがピーク位置が次第にずれていき同定には至らなかった。SEM観察の結果, 調製した模擬残渣は粒径5~10μmの粒状であった(図5.3)。融光X線分析で得られた融光X線スペクトルの一部を拡大して図5.4に示す。Ru, Rh, Pdのピークは互いに重なり合っている。ベースラインおよびピークの高エネルギー側のテーリングを直線で近似したマニュアル解析によるピーク面積と自動解析プログラムによるピーク面積を表5.2に示す。自動解析で得られた組成(wt%)はMo 37.79%, Ru 36.91%, Rh 21.05%, Pd 4.25%であった。初めの混合比に比べてRhが増加しPdが減少している。Pdの減少は硝酸への溶解で説明できる。一方Rhの増加は物質の収支で説明がつかない。Mo, Ru, Rh, Pdはピークが重畠していて解析が困難である。そのため見かけ上Rhが多くなったと思われる。

6. 光水分解基礎試験

6.1 はじめに

白金族金属を担持させた半導体微粒子が紫外線を吸収して水を分解する光触媒として作用することが知られている。^[2-4]

半導体にバンドギャップよりも高いエネルギーの光が入射すると価電子は励起されて伝導帯に上がり、価電子の抜けた跡は正孔となる。この電子正孔対の拡散が再結合よりも速く起こるならば励起電子は還元力を示し、正孔は酸化力を示す（図6.1 a）。図6.2に示すように伝導帯、価電子帯と水素、酸素発生の電位との関係により3タイプの半導体が利用可能である。伝導帯が水素の酸化還元電位よりも負であれば担持した白金族上で水素の発生が起こり、価電子帯が酸素の酸化還元電位よりも正ならば半導体上で酸素の発生が起こる。タイプ1の半導体は水素と酸素の発生が可能なものの、タイプ2は水素は発生するが酸素は発生しないもの、タイプ3は逆に水素は発生せず酸素が発生するものである。タイプ1で水素-酸素の再結合を避けるため適当な還元剤が存在する場合には酸素が発生する替わりに還元剤が酸化される。

紫外線の替わりにγ線を用いると以下のような効果が期待される。紫外線は触媒の光の当たる面でしか電子-正孔対を生成しないのに対し、透過力の強いγ線は触媒の全ての部位で電子-正孔対生成が可能である（図6.1 b）。またγ線はエネルギーが高いので一本のγ線で多数の電子-正孔対生成が起こる。

γ線源としては担持させた放射性Ruによるもの（内部線源方式）と水-触媒系をいれたタンクの周囲を満たす高レベル廃液によるもの（外部線源方式）とがある（図6.3）。

この実用化の可能性を評価するため内部線源方式及び原理実証基礎試験での水素発生量を試算した。

原理実証試験で水素の検出器となるGC-M Sの検量線作成を試みたが装置の不具合が明かとなった。そこで試料ガス流路を中心に改良を施した。

6.2 計算予測

ここでは放射性Ruを用いた内部線源方式と300mCi¹³⁷Cs密封線源を用いた原理実証試験について計算による予測を行う。

触媒が吸収する放射線のエネルギーはβ線、γ線についてそれぞれ次のように表される

$$\Delta E_{\gamma} = E_{\gamma} \cdot \phi (\mu en/\rho)_{TiO_2} \cdot x \cdot a / 100$$

$$\phi = \phi_0 \cdot \exp[-x \cdot (\mu/\rho)_{\text{total}}]$$

$$\Delta E \beta = (E \beta / 3) \cdot \phi \cdot a$$

ここで ϕ は放射線のフラックス [sec⁻¹] , a は触媒の重量% , $E \gamma$ は γ 線エネルギー , $E \beta$ は β 線の最大エネルギーである。また β 線は 0 から $E \beta$ までの連続スペクトルを持つのでその平均エネルギーを最大エネルギーの 1/3 とした。

まず放射性Ruを用いた水分解について考える。

反応系は光触媒としてRuを担持したTiO₂を水に25wt%懸濁し, 全厚みを10g/cm²とする。TiO₂のバンドギャップは3.0eVである。生成した電子-正孔対のうち反応に寄与する割合すなわち量子効率は不明であるので3%と仮定した。TiO₂及び水の質量吸収係数及びエネルギー吸収係数を表6.1に示す。

線源には, 燃焼度33000MWd/ton, 平均出力30MW/ton, 取り出し後 150日冷却した使用済み核燃料から回収されたRuを用いる。

燃料 1 ton当たりRu量は

$$1.90 \times 10^8 \text{ g/ton}$$

Ru中の¹⁰⁶Ruの重量%を5%とすると比放射能は

$$\frac{0.05}{106} \times 6.02 \times 10^{23} \times 2.189 \times 10^{-8}$$

$$= 6.216 \times 10^{12} [\text{Bq/gRu}]$$

である。

¹⁰⁶Ruの放射線は表6.2 aに示したとおりである。^[5]触媒が吸収するエネルギーは

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{total}} &= \Delta E_{\gamma 500} + \Delta E_{\gamma 600} + \Delta E \beta \\ &= 3.02 \times 10^{16} + 1.87 \times 10^{16} + 1.45 \times 10^{18} \\ &= 1.50 \times 10^{18} [\text{eV/s} \cdot \text{gRu}] \end{aligned}$$

したがって水素発生速度Vは次のようになる。

$$\begin{aligned} V &= \frac{\Delta E}{BG} \times 0.03 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{6.02 \times 10^{23}} \times 22.4 \times 3600 \\ &= 1.00 \times 10^{-3} [1/\text{hr} \cdot \text{gRu}] \end{aligned}$$

仮に水素発生速度を 1 m³/hr とするのに必要なRu量は

$$1000/10^{-3} = 10^6 \text{ g}$$

となり、ほぼ年間の原子炉Ru生産量の半分に相当する。ただしこの量は放射線源としての必要量であり触媒系としての必要量ではない。1 tonのRu微粒子を半導体に担持させるのは難しいが、大部分を外部線源として用いることは可能である。この場合 β 線は反応容器に吸収されてしまうので、水素発生速度は1/30程度に落ちる。しかし線源にCeやCsなど γ 線分岐比の高いFPを用いることで補えるだろう。

次に ^{137}Cs を用いた原理実証試験について考えてみる。

反応系はRuを担持した TiO_2 を水に50wt懸濁させ、厚み 4.2 g/cm^2 (距離3 cmに相当)とする。

^{137}Cs の放射線を表6.2 bに示す。^[5]

β 線は線源容器および反応容器で吸収され水分解に寄与しないので触媒の吸収するエネルギーは

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{total}} &= \Delta E_{\gamma 662} \\ &= 1.45 \times 10^{14} \text{ eV/s}\end{aligned}$$

である。このときの水素発生速度は

$$\begin{aligned}V &= \frac{\Delta E}{B G} \times 0.03 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{6.02 \times 10^{23}} \times 22.4 \times 3600 \times 10^6 \\ &= 0.158 [\mu\text{l/hr}]\end{aligned}$$

である。反応セル内容積300mlとし、水素濃度1 ppmとなるのに必要な照射時間は

$$\frac{300 \times 10^3 \times 1 \times 10^{-6}}{0.158} = 1.90 [\text{hr}]$$

となり、2時間の照射で定量が可能である。

6.3 装 置

基礎試験に用いる反応装置を図6.4-5に示す。水-触媒系の入った内容積1 lの容器には摺合わせの冷却管が取り付けられ、水銀ランプによる紫外線または密封線源による γ 線の照射が可能である。容器は密封して減圧され、必要に応じてガス循環装置に接続される。照射後ガスを循環装置に導入し一部をGC-MSに分取し発生した水素の分析を行う。水素の発生量は微量なのであらかじめ反応容器内はキャリアガスで置換しバックグラウンドを低くする必要がある。

6.4 検量線作成

水素の定量には検量線を用いる。マイクロシリジで分取した標準水素ガス 5~250 μl を循環装置に導入しキャリアガスと混合した後 GC-M Sで分析した。 $M/\Delta Z = 2$ のイオンの計数の時間変化の一例を図6.6に示す。ピークの形状を比較するため、キャリアガス流量一定の条件でピークの高さと面積の関係を調べ、ほぼ比例する事を確認した(図6.7)。従って定量の際にピーク面積を用いる替わりにピーク高さを用いることができる。しかし系に導入した標準水素量とピーク面積との間には、繰り返し実験の結果再現性が悪く直線関係は見られなかった(図6.8)。

6.5 GC装置の改良

定量性が悪いほか装置起動後最初の測定では標準ガス導入量にかかわらず水素が検出されない、数回の測定後バックグラウンドを測定すると大きなピークを検出するなどの異常が観測された。これらの事から試料ガスが1回の操作ではGCの計量管まで届いていない可能性が考えられた。

図6.9はGC-M Sの流路の一部である。循環装置内の試料ガスは一部がガス溜めに導入されキャリアガスで加圧される。次いでバルブが開くと試料はキャリアガスとともに六方バルブに向かって押し出される。六方バルブを操作して流路を切り換えると試料ガスは計量管に流れ込む。適当な時刻に六方バルブを元に戻すと計量管で一定量計りとられた試料はGCに送られる。現在の流路ではガス溜めから六方バルブまでの間をキャリアガスで置換できない。そのためもしも試料ガスが計量管に達していないと試料は配管内に残留し、2回目以降の分析操作で初めて計量管に達することになる。実際、ガス溜め、ガス溜めと六方バルブとの間の配管の容積を計算するとあらかじめセットされていたタイムプログラムでは試料は配管の半分までしか到達しないことが判明した。そこで配管をより細かく短いものに替えた。配管のデッドボリュームは1/17になり試料は速やかに計量管に送られるようになった。配管が細く短いと管内での試料の拡散も低減される。

現在、測定の前後にガス溜めから計量管までをキャリアガスで置換するようにタイムプログラムを書き換えた。現在は配管交換後の条件で最適なバルブ操作のタイミングの検討を行っている。

7. ま と め

模擬不溶解残渣の調製は S E Mで観察する限りではRhの値が高いほかはうまくいった。

鉛のみによる抽出試験は多量の研磨剤に妨害され断面の観察は失敗した。蛍光X線の測定によりMo, Ru, Rh, Pdを検出したもののピークが複雑に重なり合ってそれぞれのピーク面積は得られなかつた。

E P M A測定結果の解析はPd 2 %含有Pd標準試料についてはZ A F補正によりほぼ混合比を再現したが、鉛抽出ホット試験試料については一部の元素で標準試料が無かったことと吸収端の短波長側での質量吸収係数が一部の元素間でしか与えられていなかつたため補正できなかつた。

ヨウ素／ヨウ素酸系による白金族溶解はこれまで溶解が困難だったRu, Rhの溶解に有効な方法になると期待される。前処理として水素還元を行うことにより容易に溶解するものと思われる。

光水分解試験は分析装置の調製を行つてゐるが流路にさらに改良を加える必要があり、照射試験はまだ少し先になりそうである。常にキャリアガスで置換し、外気による汚染無しに一定量の試料を分取できる系にする必要がある。

8. あとがき

この一年間研究をしてきて一番苦労したのはGC-M Sの検量線が引けなかった時だったようだ。前任者はきちんと検量線が引いてあるのに、なぜか自分が測定すると同じ操作でも毎回値が変わっていく、ブランクが試料よりもはるかに大きくなったりする。試料の入れ方を変えてみたり、操作を変えてみたりいろいろ試すうちに次第どこが悪いか分かってきた。まだ装置の調製は終わっていないが、何も分からなかったはじめの頃に比べてどこをどうすれば良いか見当がついた分楽になったように思う。

参考文献

- [1] I. Uchiyama, A. Watanabe, S. Kimoto, X線マイクロアナライザ,
Nikkankougyoushinbunsha, Tokyo Chiyodaku Kudankita 1-8-10, p. 127-184.
- [2] A. Fujishima, K. Honda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 44, 1148 (1971)
- [3] K. Yamaguchi, M. Satoh, Chem. Soc. Jpn., (2), 258 (1984).
- [4] K. Doumen, 化学と工業, 42-2, 34 (1989).
- [5] C. M. Lederer, V. S. Shirley, Table of Isotopes seventh edition, WILEY-
INTERSCIENCE, 605 Third avenue, New York, N.Y. 10016.

表1.1 使用済核燃料組成

	軽水炉(PWR) [1]		高速炉 [2]	
	g/Mg	Ci/Mg	g/Mg	Ci/Mg
アクチノイド元素				
ウラン	9.54E+05	4.05E+00	8.56E+05	4.25E-01
ネプツニウム	7.49E+02	1.81E+01	2.49E+02	2.07E+01
ブルトニウム	9.03E+03	1.08E+03	1.03E+05	2.57E+05
アメリシウム	1.40E+02	1.88E+02	3.53E+02	9.39E+02
キュリウム	4.70E+01	1.89E+04	1.11E+01	1.42E+04
小計	9.64E+05	2.02E+04	9.60E+05	2.72E+05
核分裂生成物元素				
トリチウム	7.17E-02	6.90E+02	1.05E-01	1.05E+03
セレン	4.87E+01	3.96E-01	7.36E+00	5.95E-01
臭素	1.38E+01	<1E-1	2.50E+00	<1E-1
クリプトン	3.60E+02	1.10E+04	3.49E+02	8.43E+03
ルビジウム	3.23E+02	1.90E+02	1.99E+02	1.66E+01
ストロンチウム	8.68E+02	1.74E+05	5.91E+02	1.62E+05
イットリウム	4.53E+02	2.38E+05	2.85E+02	2.55E+05
ジルコニウム	3.42E+03	2.77E+05	3.09E+03	4.53E+05
ニオブ	1.16E+01	5.21E+05	2.32E+01	8.58E+05
モリブデン	3.09E+03	<1E-1	3.96E+03	<1E-1
テクネチウム	7.52E+02	1.43E+01	9.79E+02	1.65E+01
ルテニウム	1.90E+03	4.99E+05	3.37E+03	1.21E+06
ロジウム	3.19E+02	4.99E+05	9.41E+02	1.21E+06
パラジウム	8.49E+02	<1E-1	1.95E+03	2.68E-01
銀	4.21E+01	2.75E+03	4.08E+02	8.01E+02
カドミウム	4.75E+01	5.95E+01	1.41E+02	3.23E+02
インジウム	1.09E+00	3.57E-01	2.29E+00	4.81E-01
スズ	3.28E+01	3.85E+04	8.31E+01	8.29E+03
アンチモン	1.36E+01	7.96E+03	3.46E+01	2.38E+04
テルル	4.85E+02	1.34E+04	6.07E+02	4.26E+04
ヨウ素	2.12E+02	2.22E+00	5.00E+02	3.55E+00
キセノン	4.87E+03	3.12E+00	4.77E+03	5.27E+00
セシウム	2.40E+03	3.21E+05	4.30E+03	1.52E+05
バリウム	1.20E+03	1.00E+05	1.46E+03	1.18E+05
ランタン	1.14E+03	4.92E+01	1.28E+03	7.43E+02
セリウム	2.47E+03	8.27E+05	2.91E+03	8.76E+05
プラセオジム	1.09E+03	7.71E+05	1.23E+03	8.76E+05
ネオジム	3.51E+03	9.47E+01	3.88E+03	7.84E+01
プロメチウム	1.10E+02	1.00E+05	3.92E+03	3.21E+05
サマリウム	6.96E+02	1.25E+03	9.45E+02	5.66E+03
ユーロビウム	1.26E+02	1.35E+04	1.54E+02	4.90E+04
ガドリニウム	6.29E+01	2.32E+01	2.06E+02	6.05E-01
テルビウム	1.25E+00	3.02E+02	4.27E+01	7.13E+02
ディスプロジウム	6.28E-01	<1E-1	1.68E+01	<1E-1
小計	3.09E+04	4.42E+06	4.26E+04	6.63E+06
合計	9.95E+05	4.44E+06	1.00E+06	6.90E+06

[1] 原子炉に装荷された新燃料中のウラン 1 Mg 当たりで吸された量。平均燃焼度 3.3 MWd / kg, 平均比出力 3.0 MW / Mg, 取り出し後の冷却期間 150 日。

[2] 炉心およびブランケットに装荷されたウランとブルトニウムを合わせた 1 Mg 当たりで吸された量。平均燃焼度 3.7 MWd / kg, 平均比出力 4.3, 9 MW / Mg, 取り出し後の冷却期間 150 日。

表2.1 Pd 2%標準試料のピーク高さ

sample	ピーク高さ		試料／標準(%)
	Pb-M α	Pd-L α	
2%Pd 標準1	3245.0	115.0	1.39
2%Pd 標準2	3060.0	135.5	1.63
2%Pd 標準3	3200.0	130.0	1.57
Pd 標準	—	8300.0	

表2.2 鉛抽出試料及び標準試料のピーク高さ

		ピーク高さ						試料／標準試料(%)			
		Pb-M α 1	Pd-L α 1	Rh-L α 1	Ru-L α 1	Tc-L α 1	Mo-L α 1	Pb-M α 1	Pd-L α 1	Rh-L α 1	Mo-L α 1
試 料	Site	1878.0	36.5	21.0	381.5	130.0	15.0	58.09	0.44	0.31	0.28
		1670.0	49.0	24.5	456.0	114.5	52.5	51.65	0.59	0.36	0.99
		1516.0	32.5	10.0	192.0	41.0	ND	46.89	0.39	0.15	ND
		1516.0	13.5	9.0	28.0	11.5	12.5	46.89	0.16	0.13	0.24
		1364.0	16.0	ND	20.5	11.5	ND	42.19	0.19	ND	ND
		1554.0	26.0	10.0	42.0	8.5	ND	48.07	0.31	0.15	ND
		63.5	ND	ND	ND	9.0	34.5	1.96	ND	ND	0.65
		94.5	11.0	ND	ND	ND	30.0	2.92	0.13	ND	0.57
試 料	Sample	3245.0	115.0	—	—	—	—	ND : 検出せず			
		3060.0	135.5	—	—	—	—				
		3200.0	130.0	—	—	—	—				
		3233.0	—	—	—	—	—				
		—	—	—	—	—	—				
		—	—	6770.0	—	—	—				

表3.1 模擬不溶解残渣組成

	R u	M o	R h	P d	O z (%)
F B R 組成	39.0	39.3	10.1	10.4	0.7
L W R 組成	61.1	19.3	8.10	10.6	0.6

表3.2 溶融条件

試 料	L W R	F B R
鉛重量 (g)	10.0397	11.5031
模擬残渣重量(g)	0.2064	0.2311
設定温度 (°C)	800	800
実測温度 (°C)	750	750
溶融時間 (hr)	2	2

表4.1 有機溶媒系貴金属溶解液による溶解実験結果

	溶解液	溶解時間(分)		
		10	30	60
Ru	TEAI/I ₂ /CH ₃ NO	ND	ND	ND
Rh	TEAI/I ₂ /CH ₃ NO	tr	tr	tr
Pd	TEAI/I ₂ /CH ₃ NO	7.7 ppm	15.0 ppm	22.7 ppm
模擬 不溶解	EDDI/I ₂ /CH ₃ OH	Ru	ND	ND
		Rh	tr	tr
		Pd	0.2 ppm	tr
残渣	TEAI/I ₂ /CH ₃ NO	Ru	ND	ND
		Rh	tr	tr
		Pd	1.4 ppm	tr

ND : 検出せず

tr : 痕跡量

表4.2 ヨウ化水素酸水溶液による溶解実験結果

	試料重量 (mg)	溶解液	溶解時間【分】，溶解量【ppm】(初期量に対する重量%)		
			30	150	300
Rh	18.3	H I ₂	379 (11%)	641 (19%)	210 (6%)
	22.9	H I / I ₂	739 (20%)	857 (23%)	1910 (51%)
Ru	6.8	H I / I ₂	431 (32%)	---	270 (20%)
模擬 不溶解 残渣	29.9	H I / I ₂	Ru	880 (28%)	---
			Rh	11 (2.5%)	---
			Pd	32 (4.1%)	---
					30 (6.8%)
					30 (3.8%)

表5.1 模擬残渣質量

操作	質量
初期量	8. 1765 g
ペレット	8. 1127 g
HIP・粉碎後	7. 9189 g
硝酸処理後	7. 5233 g (収率 92%)
硝酸処理による減少	0. 3956 g

表5.2 手計算と自動計算によるピーク面積(cps)の比較

	Manual cps	Auto Gross cps	wt%
Mo-L α	620.540	407.773	37.79
Ru-L α	485.210	402.973	36.91
Rh-L α	242.047	317.260	21.05
Pd-L α	53.032	203.043	4.25

表6.1 酸化チタンと水の質量吸収係数及びエネルギー吸収係数

		TiO ₂		H ₂ O	
		μ/ρ (cm ² /g)	μ_{en}/ρ (cm ² /g)	μ/ρ (cm ² /g)	μ_{en}/ρ (cm ² /g)
500keV		0.085	0.03	0.09667	0.03299
600keV		0.08	0.03	0.08957	0.03284

表6.2 a ¹⁰⁶Ru の放射線

	エネルギー	分岐比	放出数 [/s·gRu]
β	3. 5MeV	80%	4.98×10^{12}
γ	500keV	20%	1.24×10^{12}
	600keV	10%	6.22×10^{11}

表6.2 b ¹³⁷Cs の放射線

	エネルギー	分岐比	放出数 [/s]	最大飛程[mg/cm ²]
β	0. 51MeV	94%	1.04×10^{10}	170
	1. 18keV	6%	6.66×10^8	500
γ	622keV	85%	9.44×10^9	

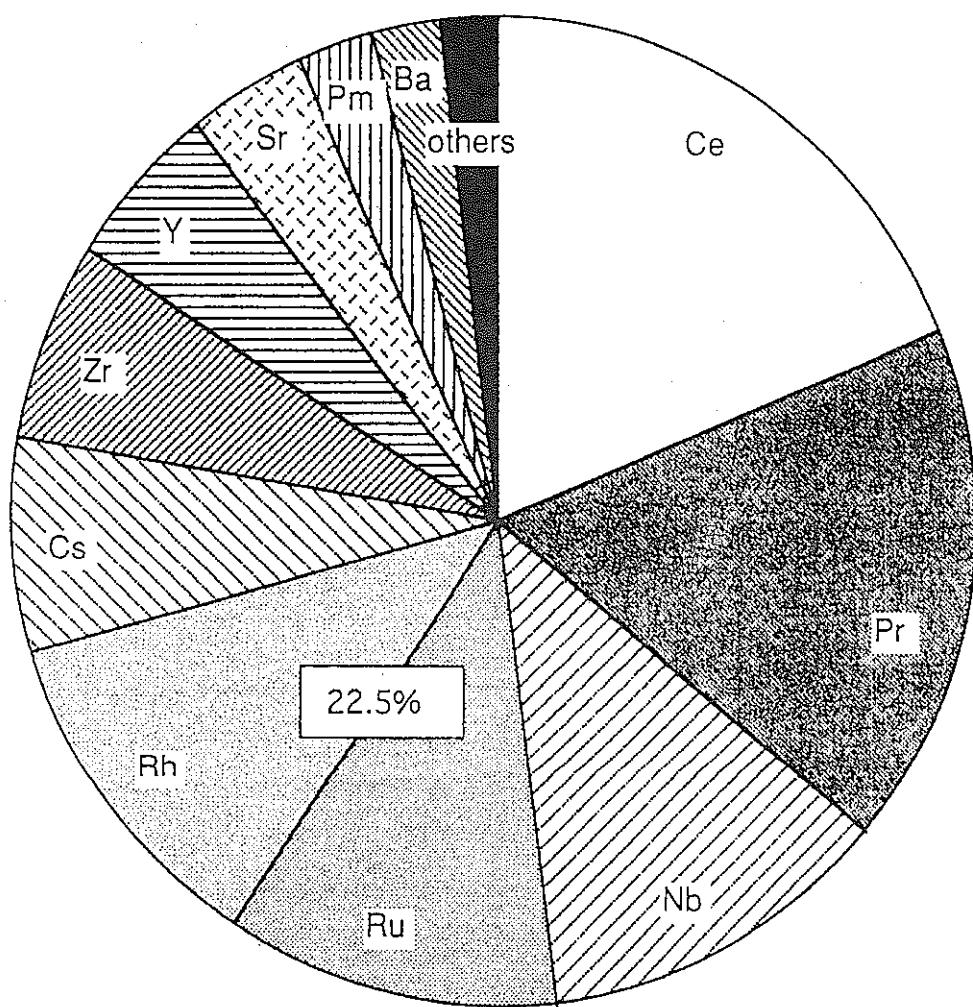
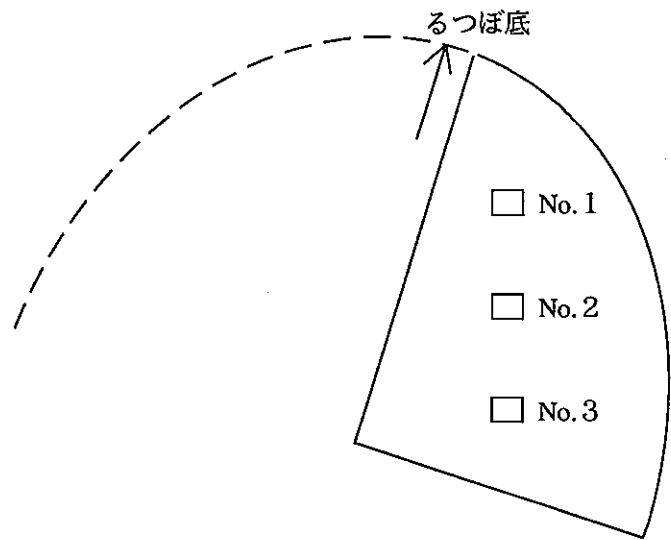


図1.1 FP中の元素別放射能内訳

Pb標準試料 X線強度測定箇所
(Pd 2 %)



	Xmm	Ymm	
No. 1	8.0	6.0	・測定は×200倍スキャンで 約0.45mm×0.55mmの範囲をおこなった。
〃 2	〃	8.0	・測定元素
〃 3	〃	10.0	Pb, Pd

Pb- 2 %Pb合金

30 g Pb
0.6g Pd → るつぼ中Ar流しながら
800°C × 2 hr
溶融
取り出し後H棟にて
研磨

図2.1 a パラジウム 2 %標準鉛試料断面

H 3 -Pb- 1 X線強度測定箇所

	Xmm	Ymm		X	Y
Pb- 1	10.0	8.5	Glass- 1	6.0	4.0
〃 - 2	〃	9.5	〃 - 2	〃	5.0
〃 - 3	〃	10.5			
〃 - 4	〃	11.5			
〃 - 5	〃	12.5			
〃 - 6	〃	13.5			

・測定は×200倍スキャンで
約0.45mm×0.55mmの範囲をおこなった。

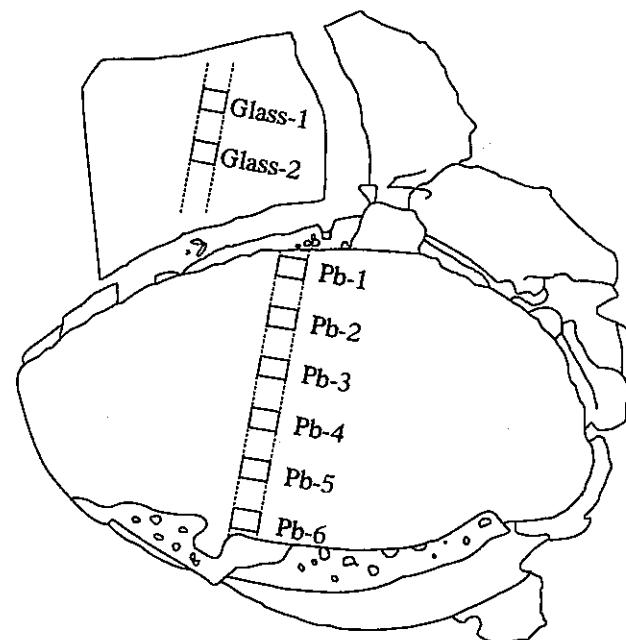


図2.1 b 鉛抽出ホット試験試料断面

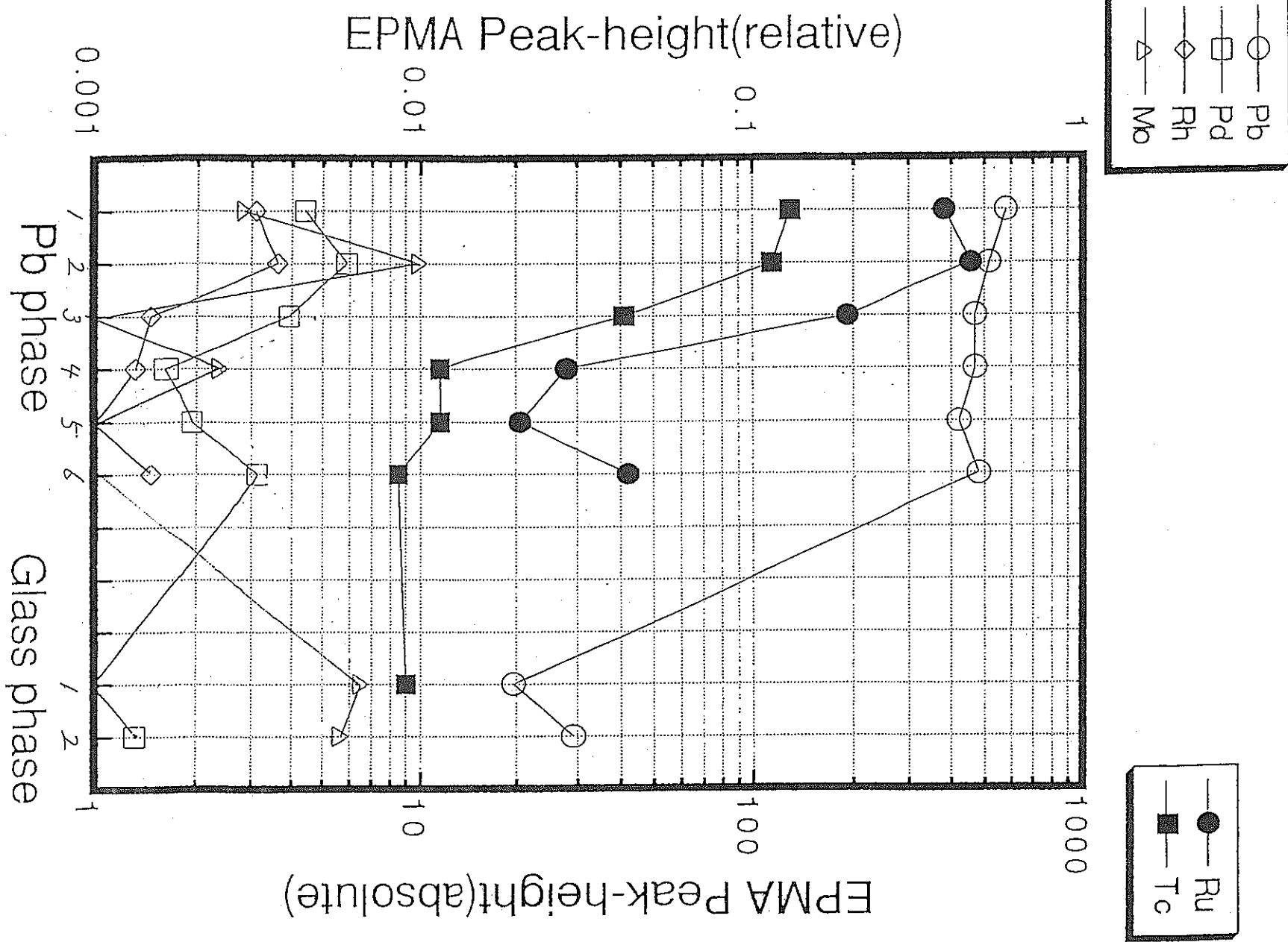


図2.2 鉛抽出試料と標準試料とのピーケ高さの比

COULTER COUNTER ^t Model TA II		PARTICLE SIZE ANALYSIS		COULTER ELECTRONICS INC. 570 W 20 ST. MIAMI, FLA. 33106																									
ORGANIZATION				$\Delta_2 = \frac{(d_1)^3}{(d_2)^3}$																									
OPERATOR				X PERCENT																									
EQUIPMENT				FOR MODEL TA II																									
SAMPLE	B試料 (LWR組成)	ELECTROLYTE	0.89% NaCl	STANDARD PART. DIA.	STEAM STEP GAIN																								
		DISPERSANT	超音波分散 (40kHz 50W / 20sec) 分散剤使用	140μm	A ₁ A ₂																								
.157	.198	.250	.313	.375	.410	.474	1.00	1.26	1.37	1.59	1.77	1.90	3.04	3.33	4.00	10.01	12.7	16.9	10.7	33.4	37.0	+0.3	30.8	24.0	10.6	101.8	116	161	202

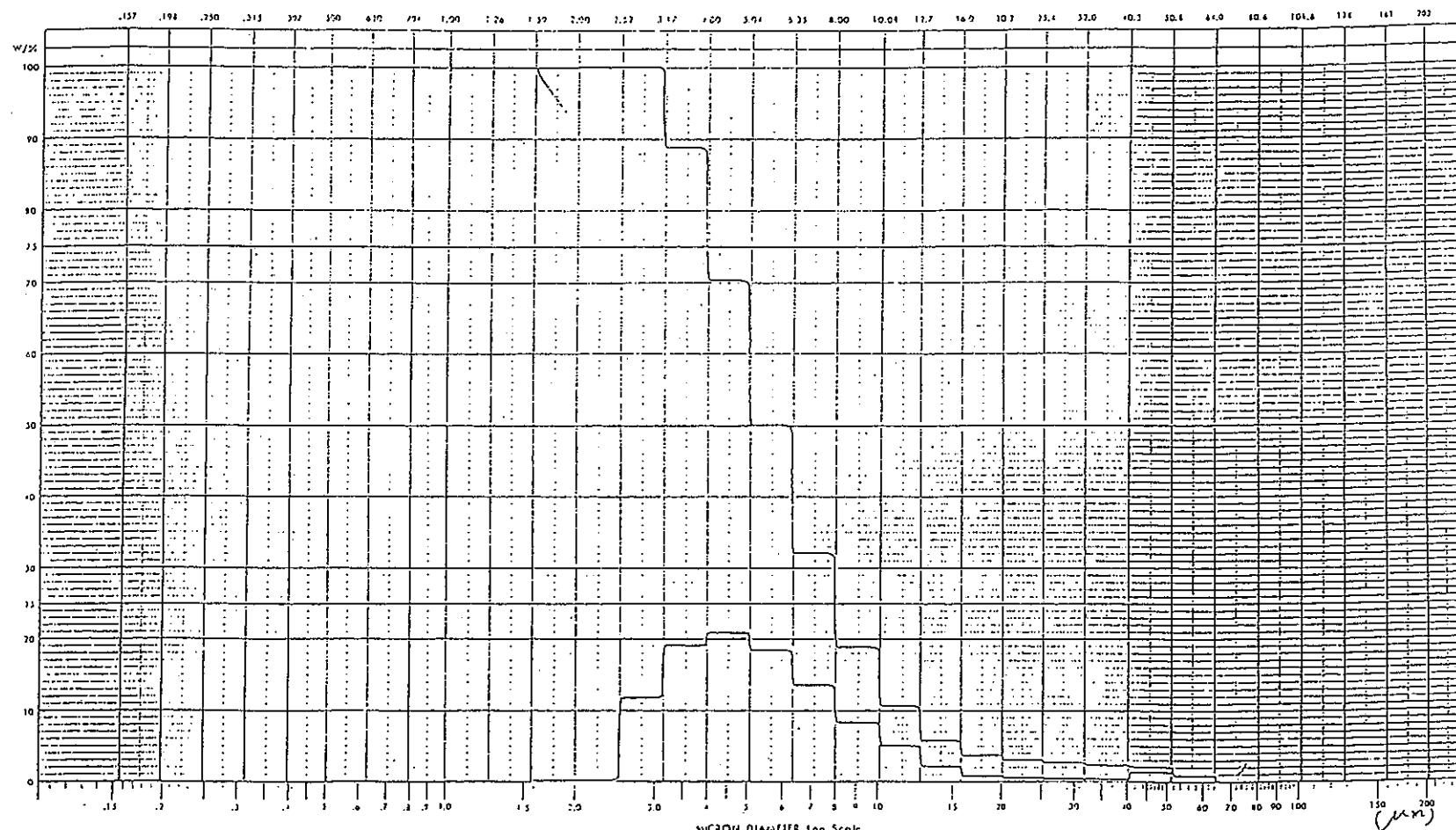


図3.1a 模擬不溶解残渣試料の粒度分布 (LWR組成)

Coulter Counter® Model TA II

PARTICLE SIZE ANALYSIS

ORGANIZATION																																	
OPERATOR																																	
EQUIPMENT																																	
SAMPLE	A試料 (FBR組成品)	ELECTROLYTE	0.89% NaCl	DISPERSANT	超音波分散 (40kHz, 50W, 120sec)	DATE	192.6.25	140μm		STANDARD PART. CFA	FREQAMP STEP GAIN	A ₁	A ₂																				
1.17	.198	.250	.315	.377	.500	.630	.794	1.00	1.26	1.59	2.00	2.52	3.17	4.00	5.04	6.35	8.00	10.05	12.7	16.0	17.2	23.4	32.0	40.3	50.2	64.0	80.4	101.4	123	161	203		
100																																	
90																																	
80																																	
70																																	
60																																	
50																																	
40																																	
30																																	
20																																	
10																																	
0																																	

MICRON DIAMETER Log Scale

(μm)

図3.1 b 模擬不溶解残渣試料の粒度分布（F B R組成）

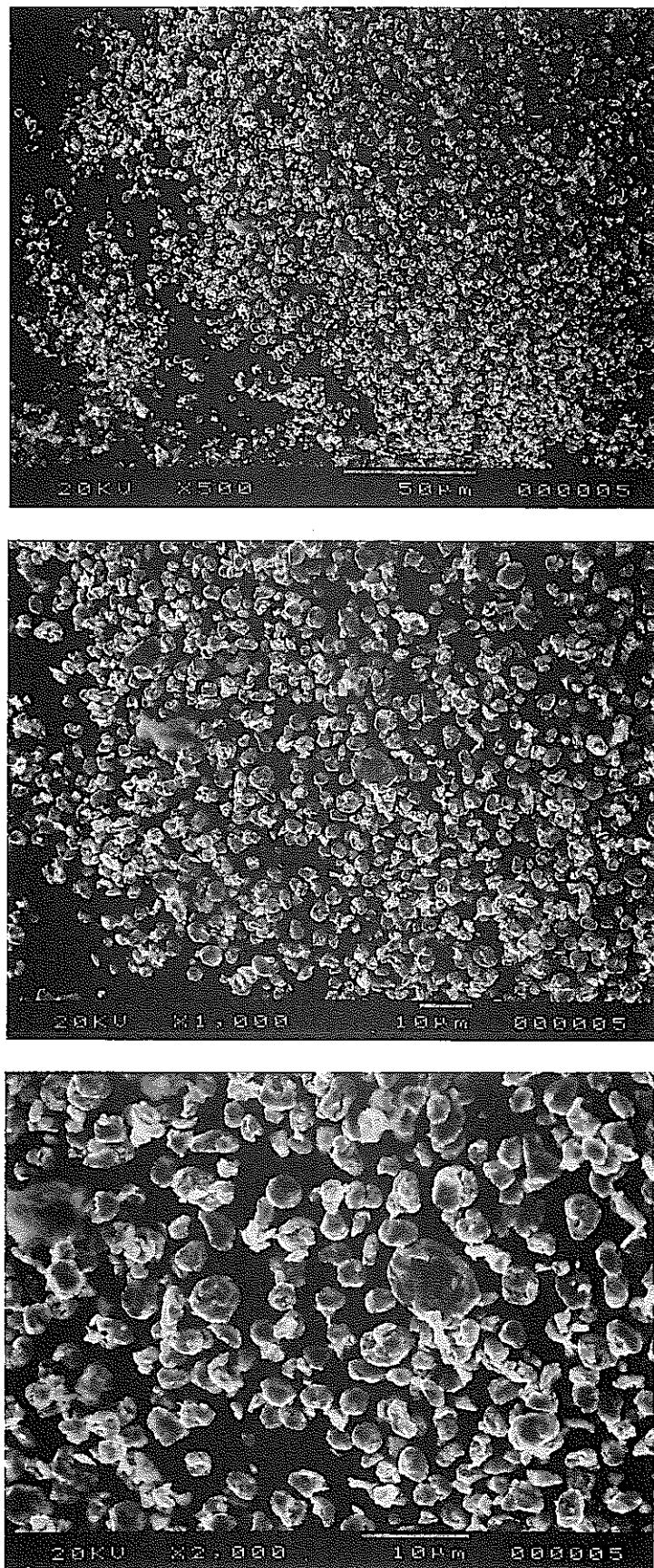


図3.2 a 模擬不溶解残渣のSEM写真（LWR組成）

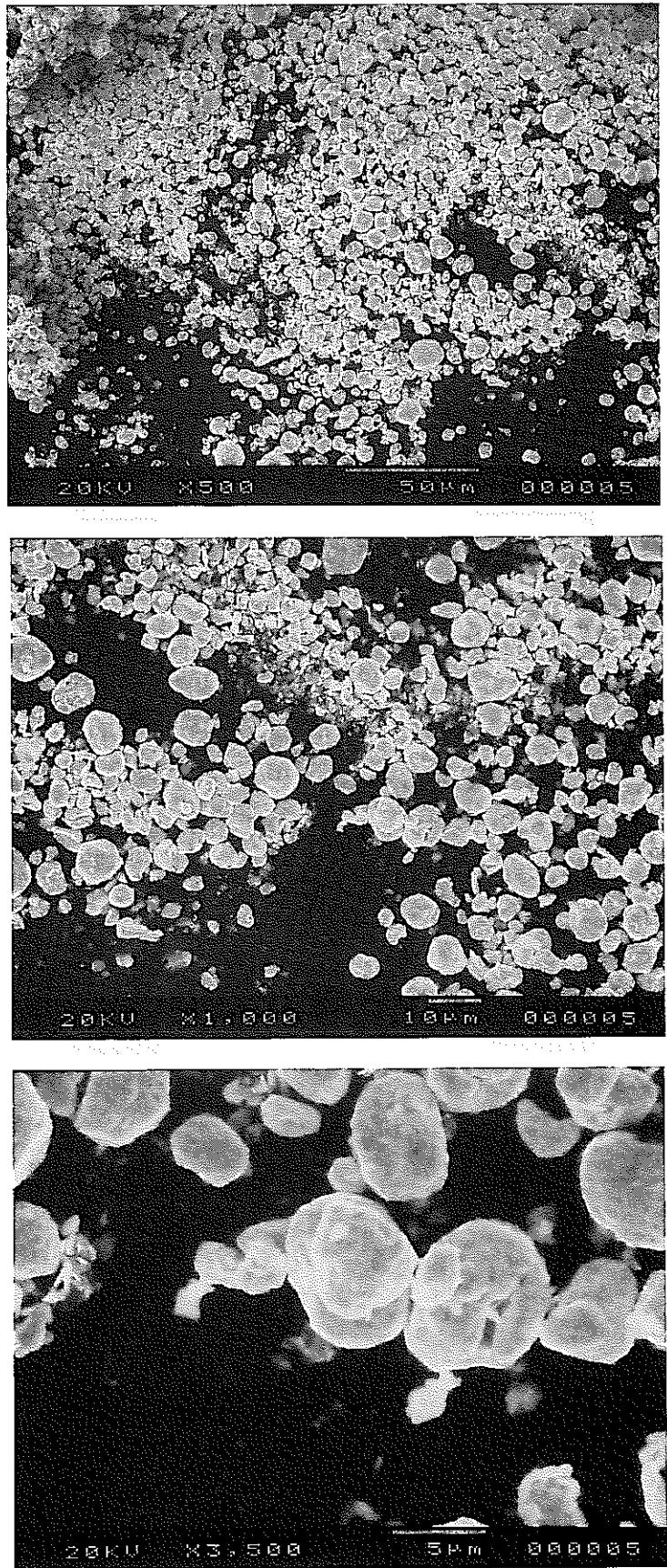


図3.2 b 模擬不溶解残渣のSEM写真 (FBR組成)

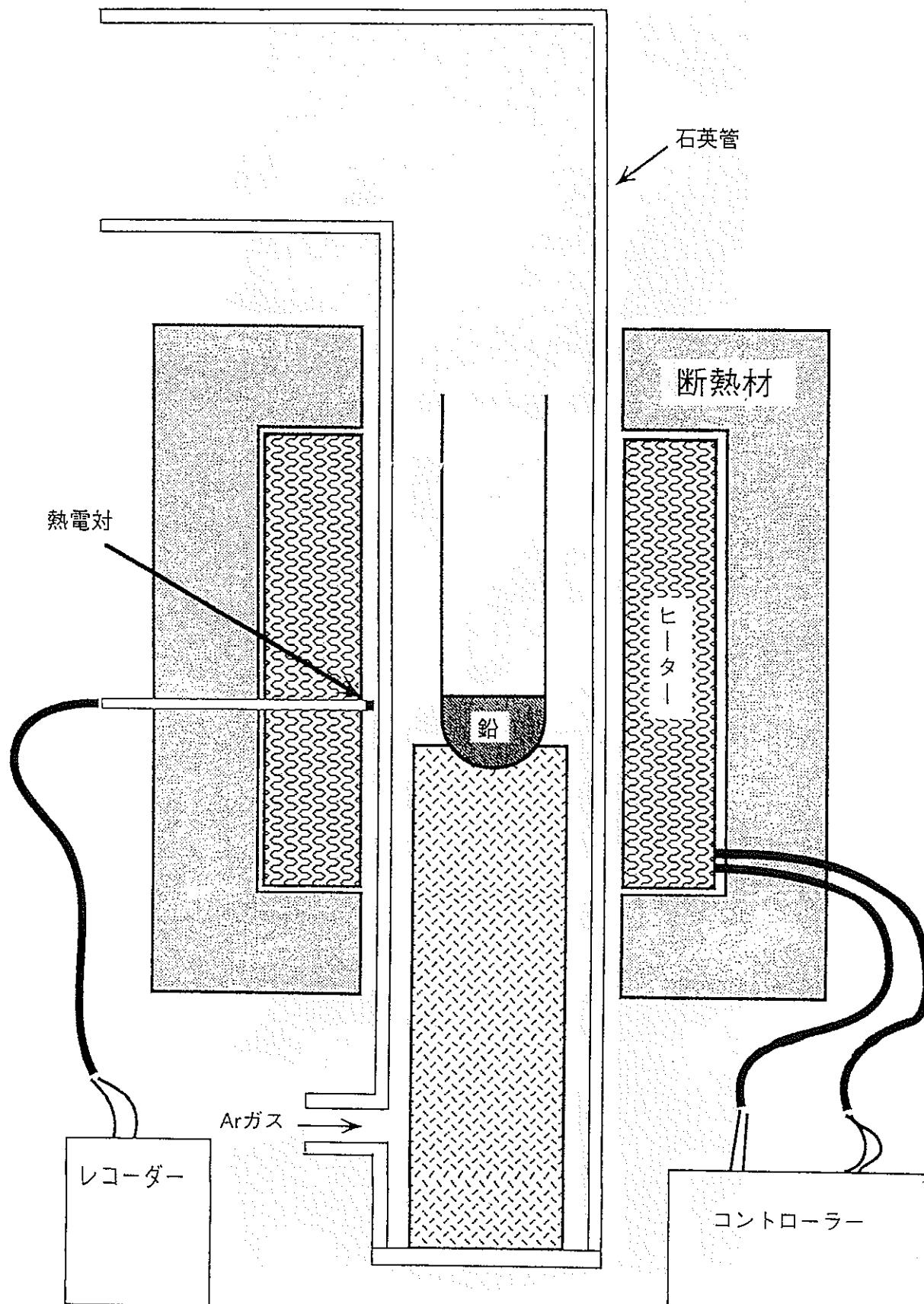


図3.3 鉛抽出試験装置

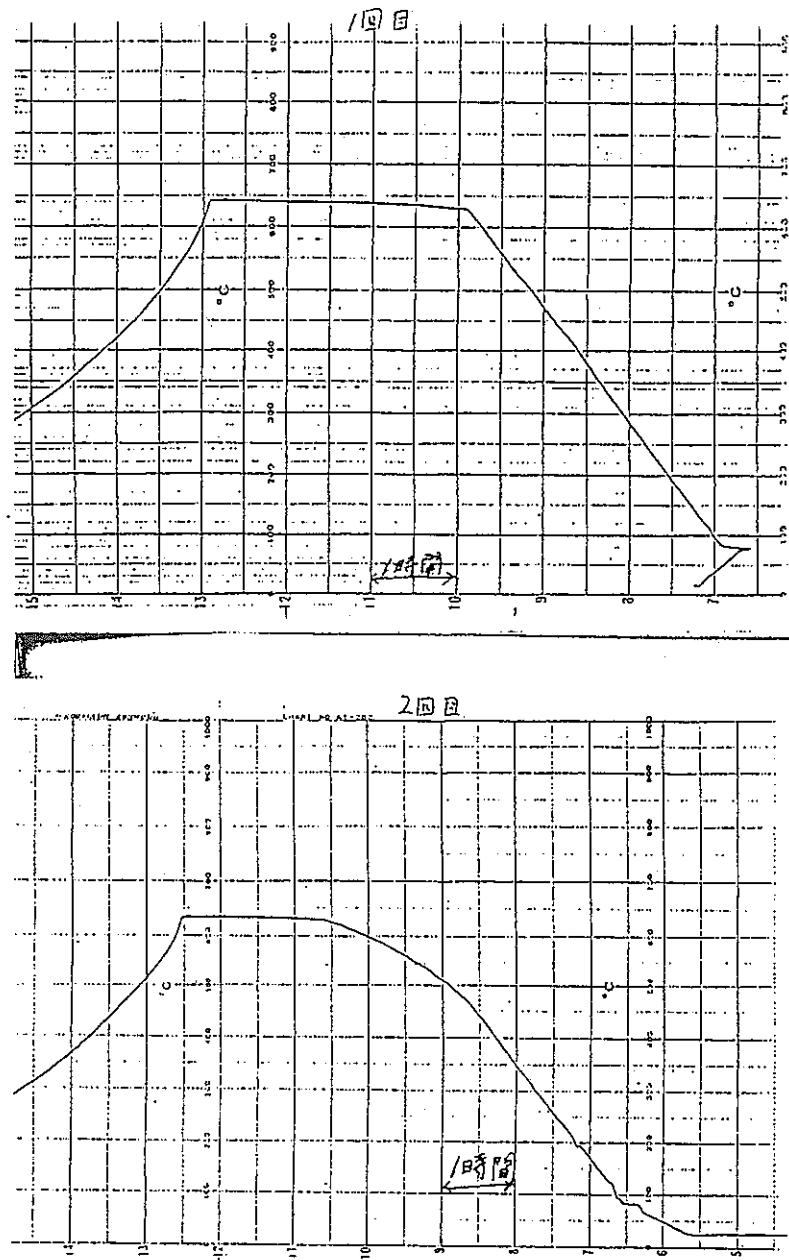
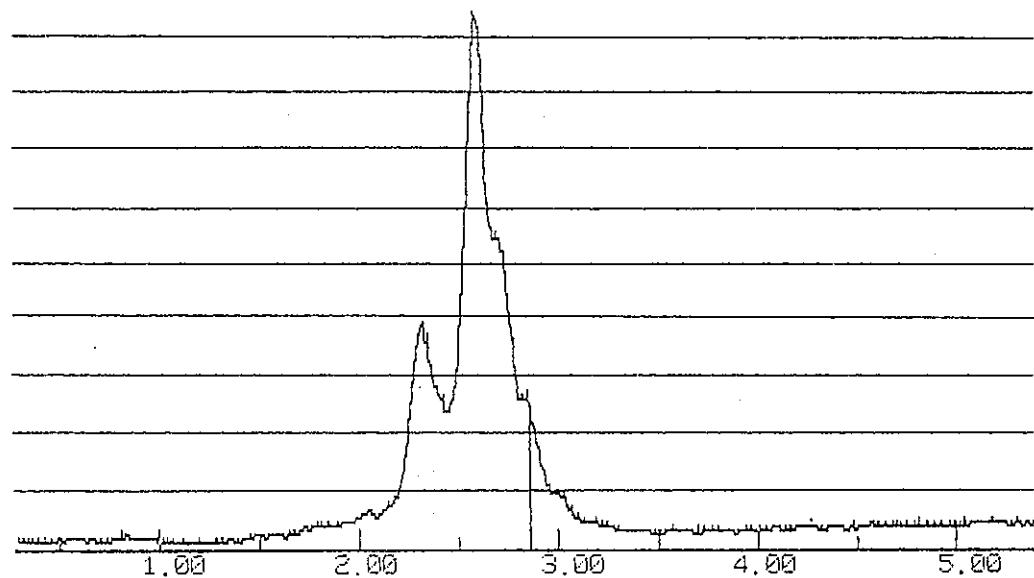


図3.4 昇温グラフ

29-OCT-92 12:48:37 EDAX READY
RATE = 2088CPS TIME = 200LSEC
FS = 4599CNT PRST = 200LSEC
A = LWR



1159CNT 2.84KEV 10eV/ch A EDAX
29-OCT-92 12:26:00 QUANTITATIVE
RATE = 436CPS TIME = 177LSEC
FS = 1493CNT PRST = 200LSEC
A = FBR

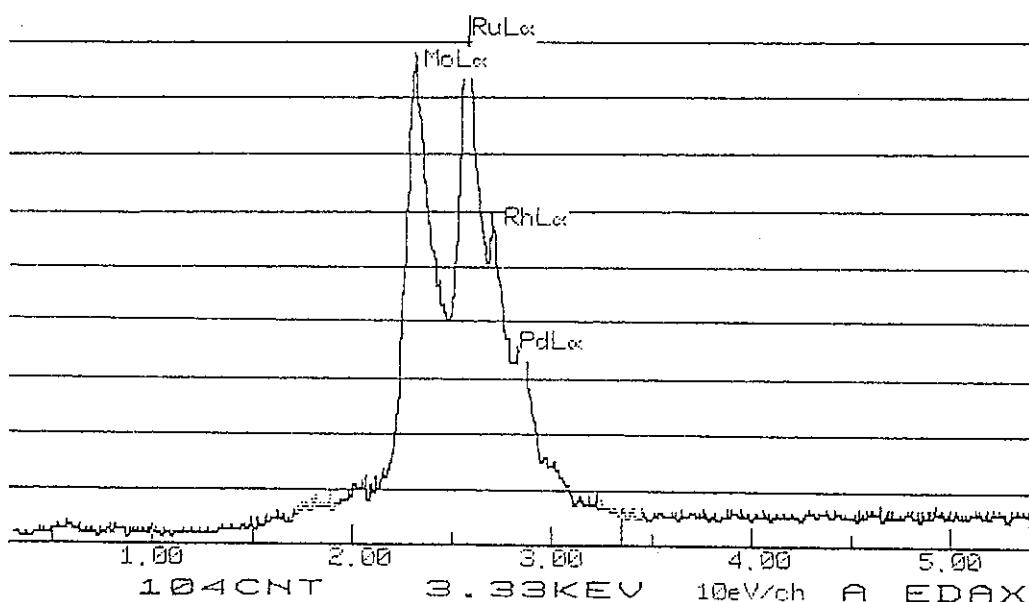


図3.5 鉛抽出試料の蛍光X線スペクトル

上：LWR組成

下：FBR組成

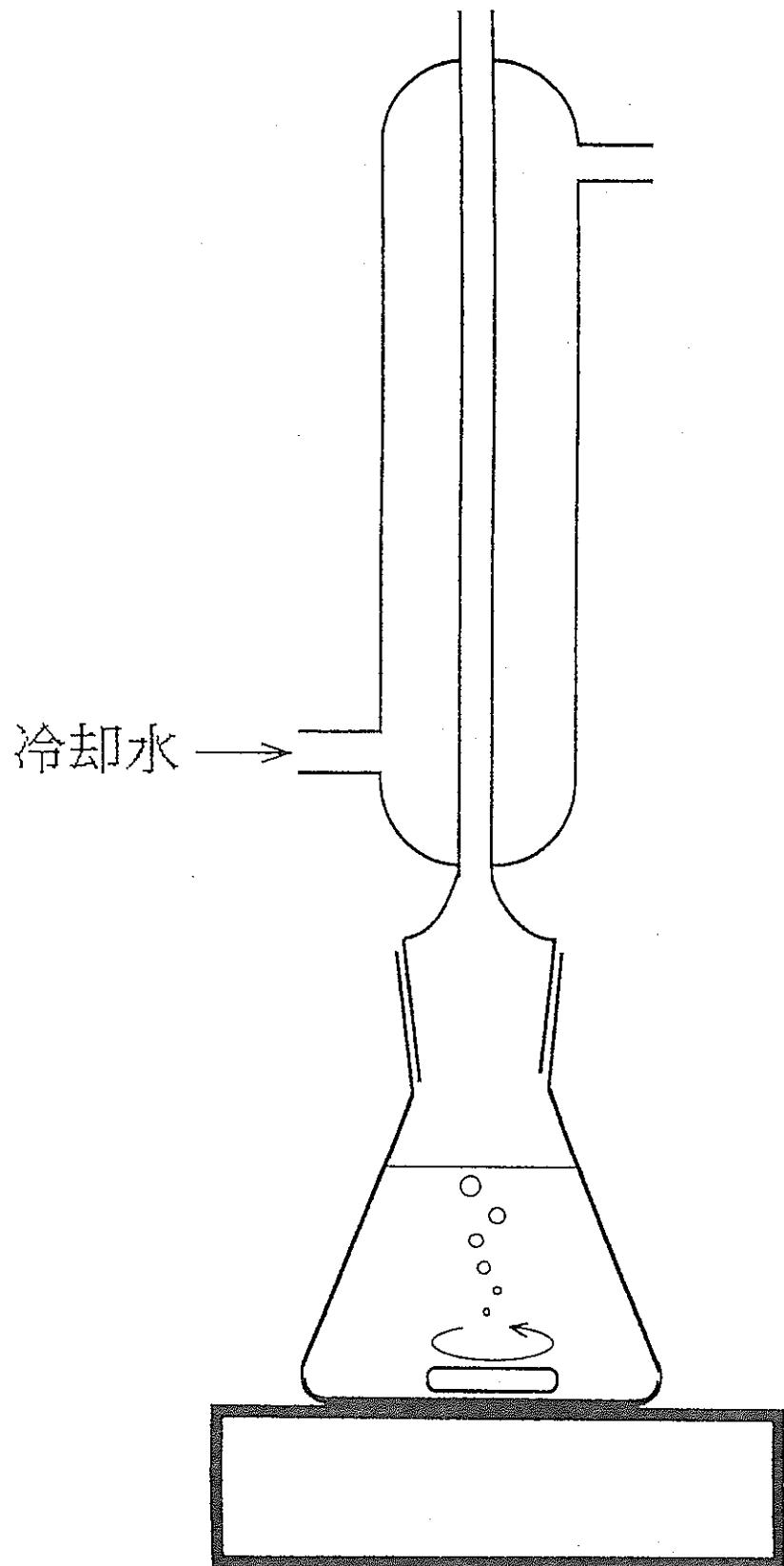


図4.1 有機溶媒による白金族金属溶解実験装置

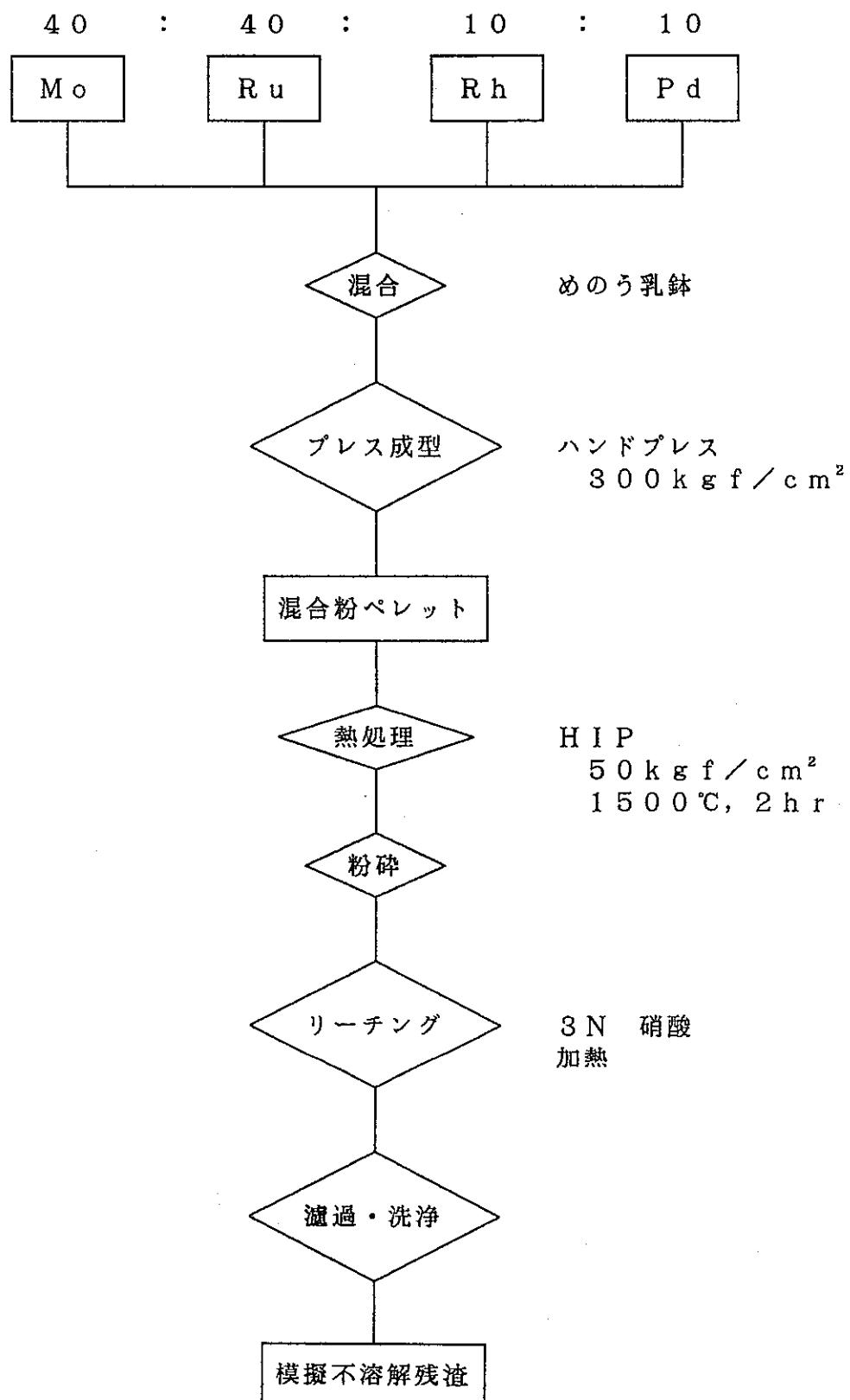


図5.1 模擬不溶解残渣調製スキーム

定性分析(二次検索)

サンプル名 : simulated residue
 ファイル名 : kw3
 コメント : 1500*3hr
 管球 : Cu
 管電圧 : 40 KV
 管電流 : 40 mA
 モノクロメーター : 使用
 受光スリット : 0.80 mm
 測定者 : 共通

コニオメータ : 広角コニオメータ
 サンプリング幅 : 0.020°
 走査速度 : 2.000° /min
 発散スリット : 1°
 散乱スリット : 1°
 受光スリット : 0.30 mm
 アタッチメント : 標準試料ホルダ
 回転速度 :

波長 : 1.54056 Å
 平滑化点数 : 11
 ハックグランド除去: 実行
 Kα2除去 : 実行
 系統誤差補正 :

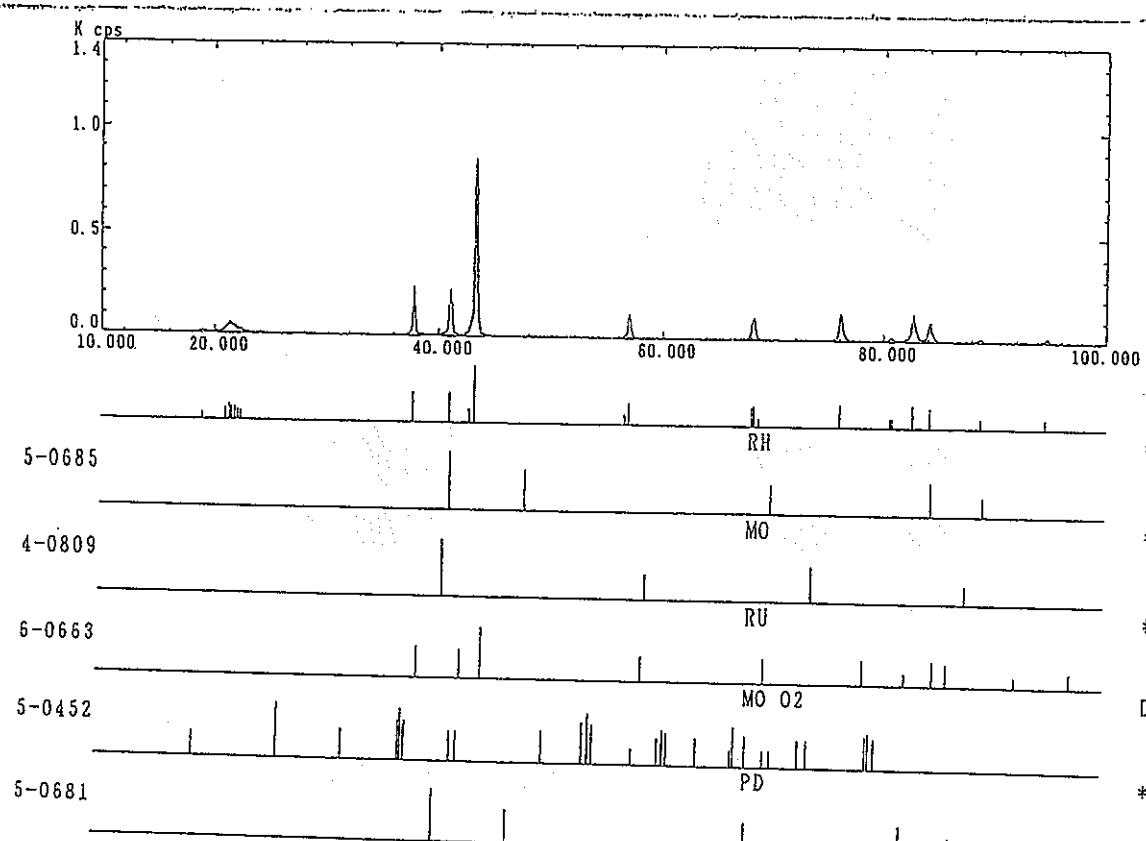


図5.2 調製した模擬残渣のX線回折スペクトル

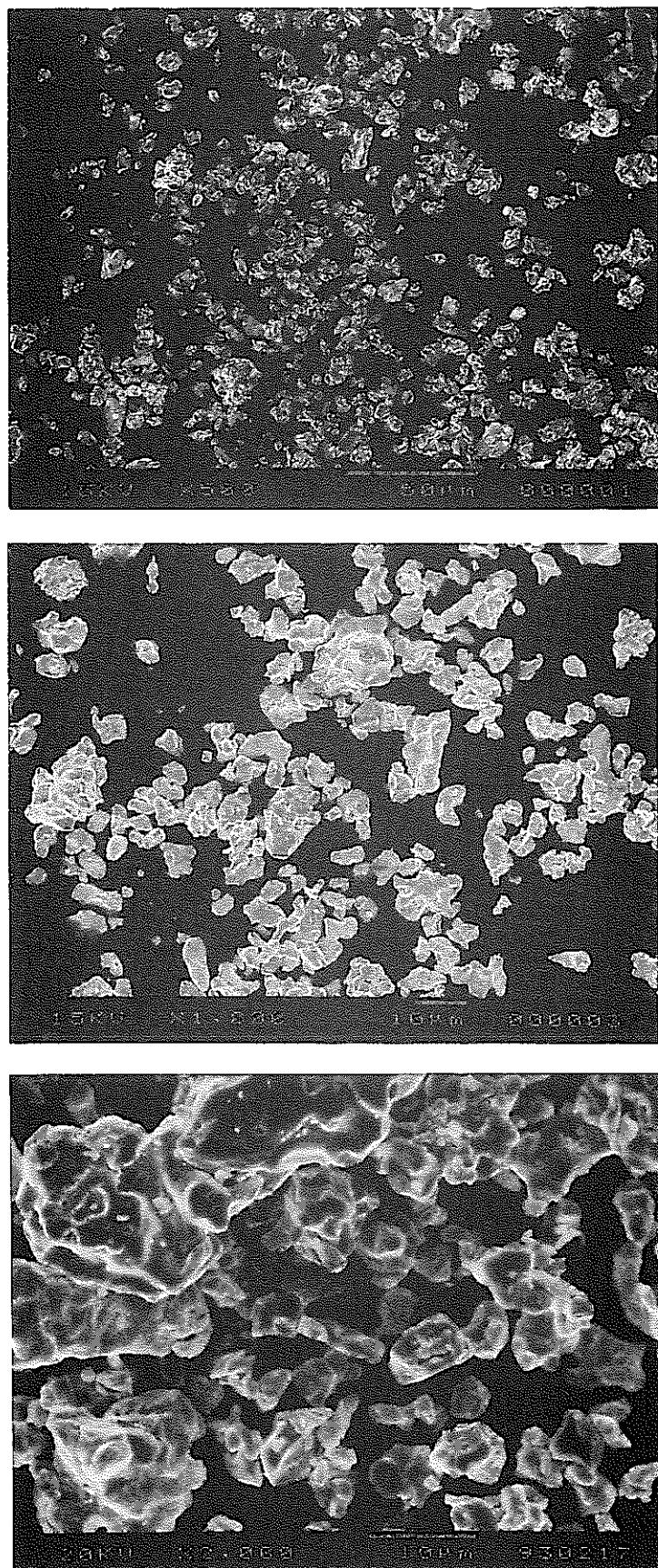


図5.3 模擬残渣のS E M写真

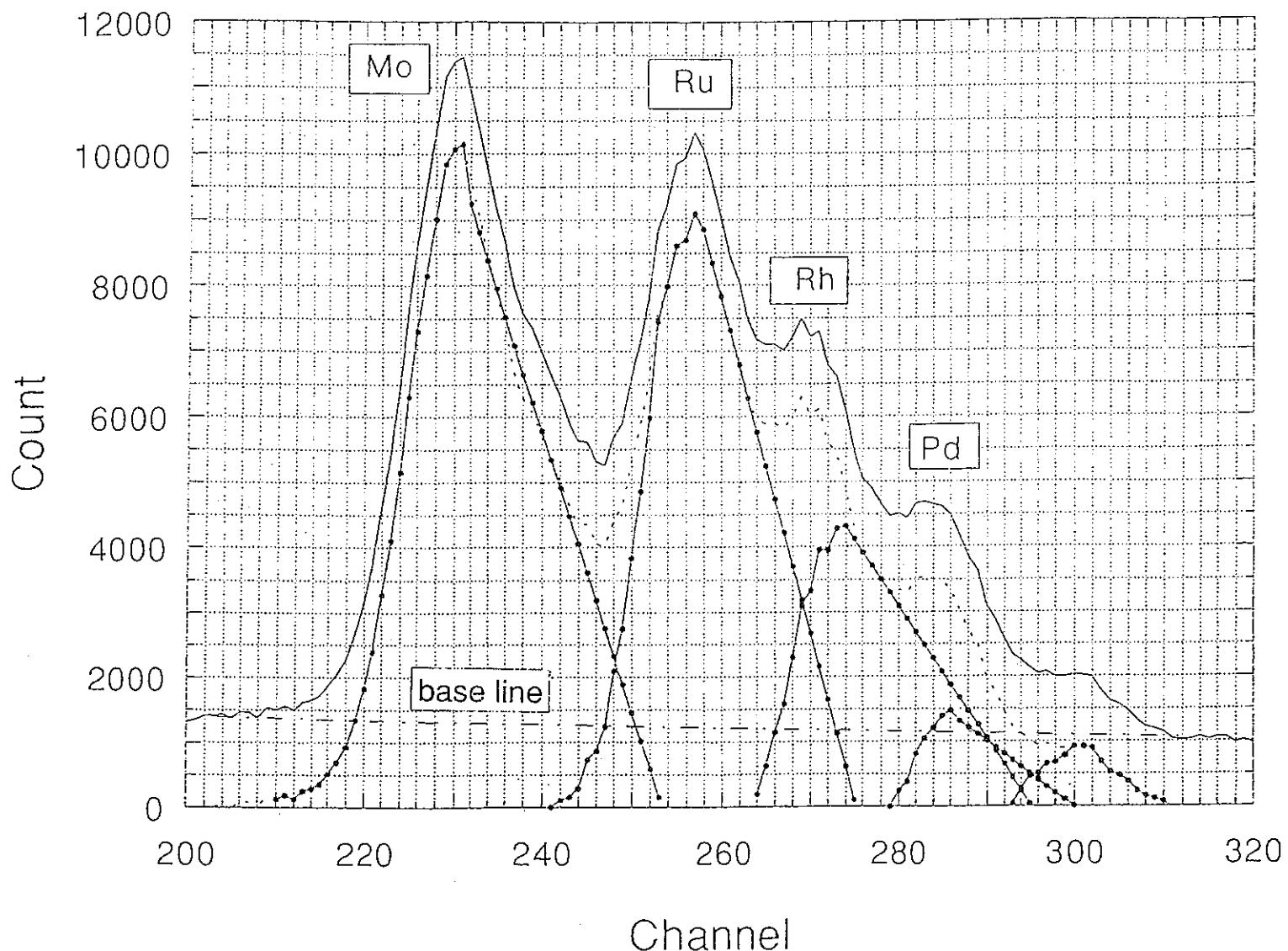


図5.4 萤光X線スペクトル

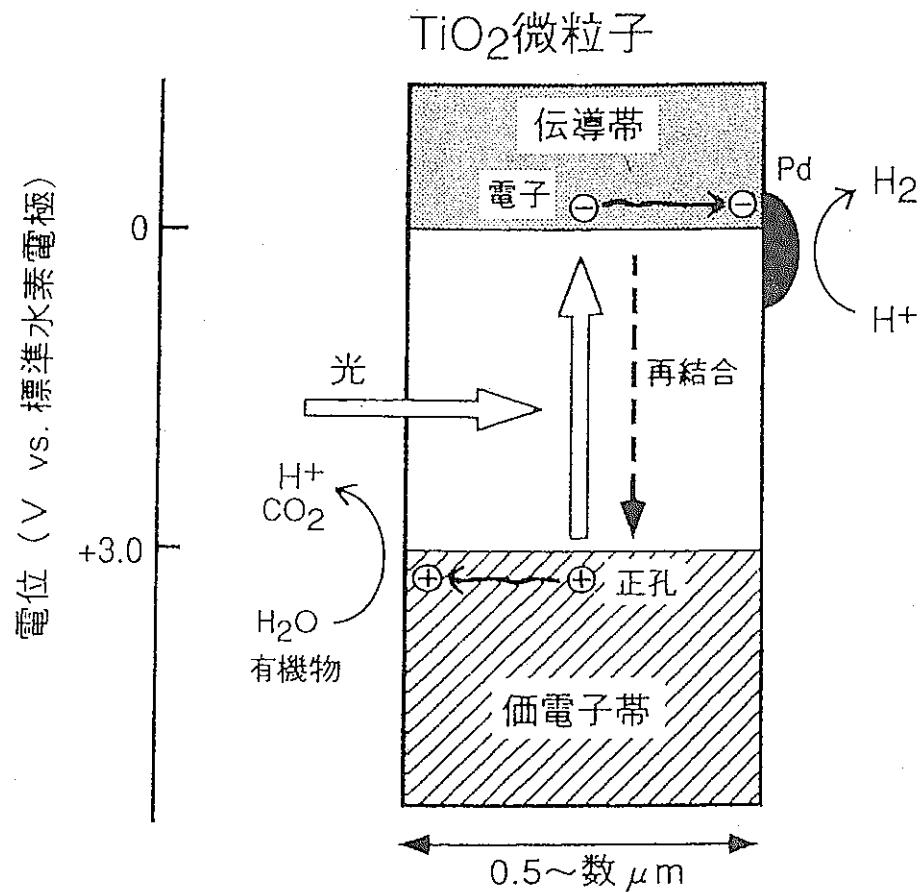


図6.1 a 半導体微粒子による光触媒作用のスキーム

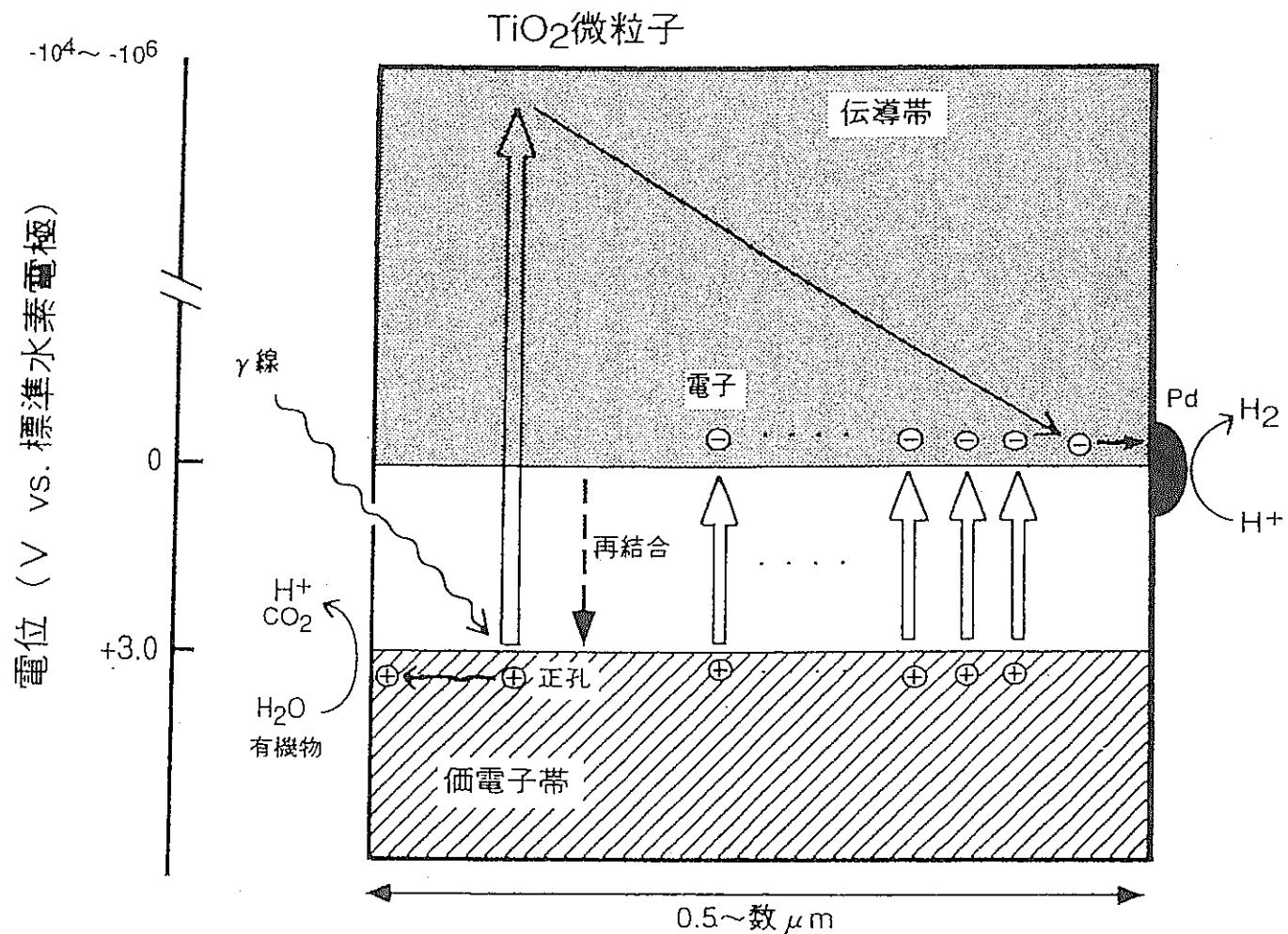


図6.1 b 半導体微粒子による放射線(γ)触媒作用のスキーム

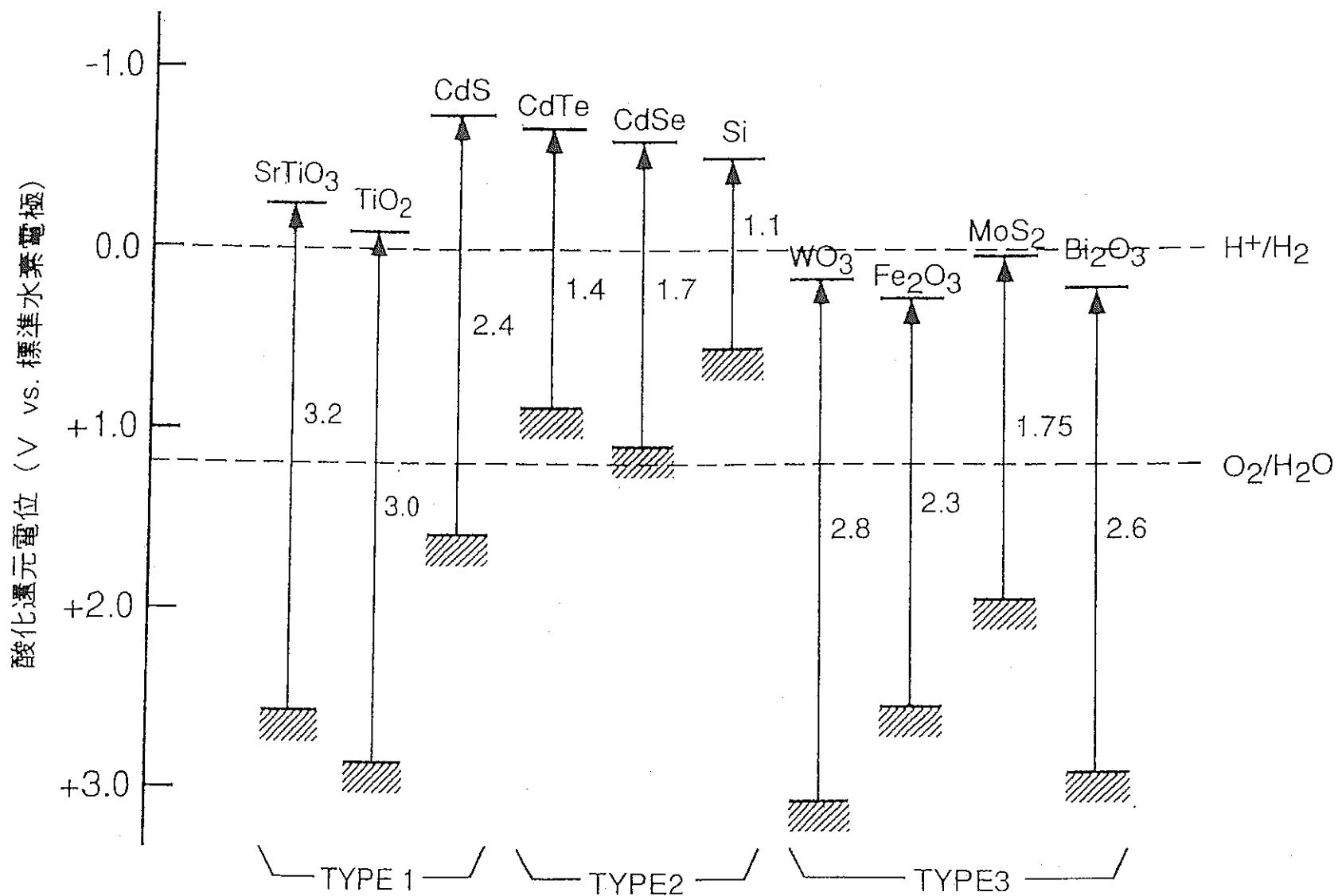


図6.2 種々の半導体のエネルギー構造

クリーンエネルギーとして利用

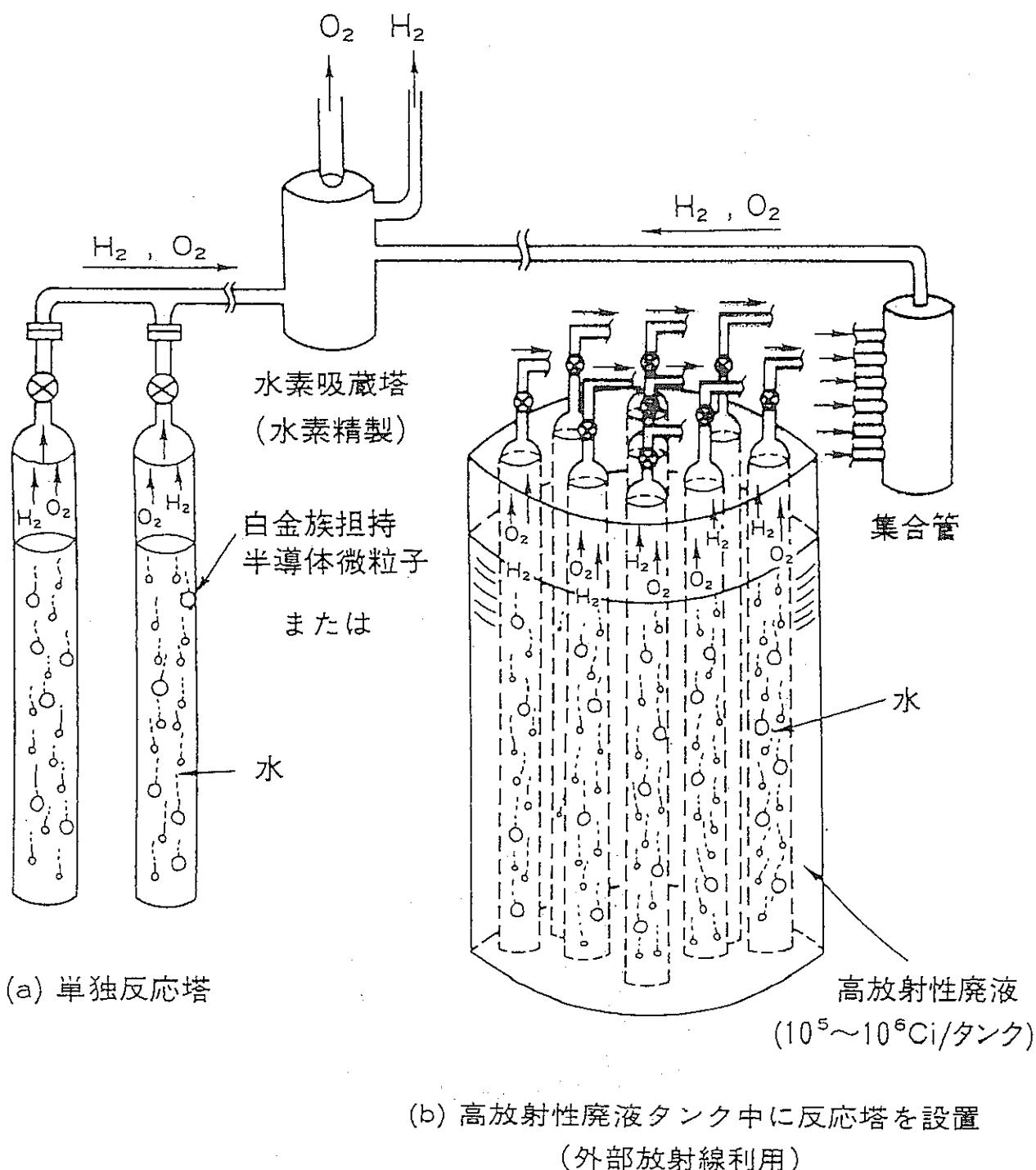


図6.3 放射線触媒・水分解 H_2, O_2 製造実用化概念

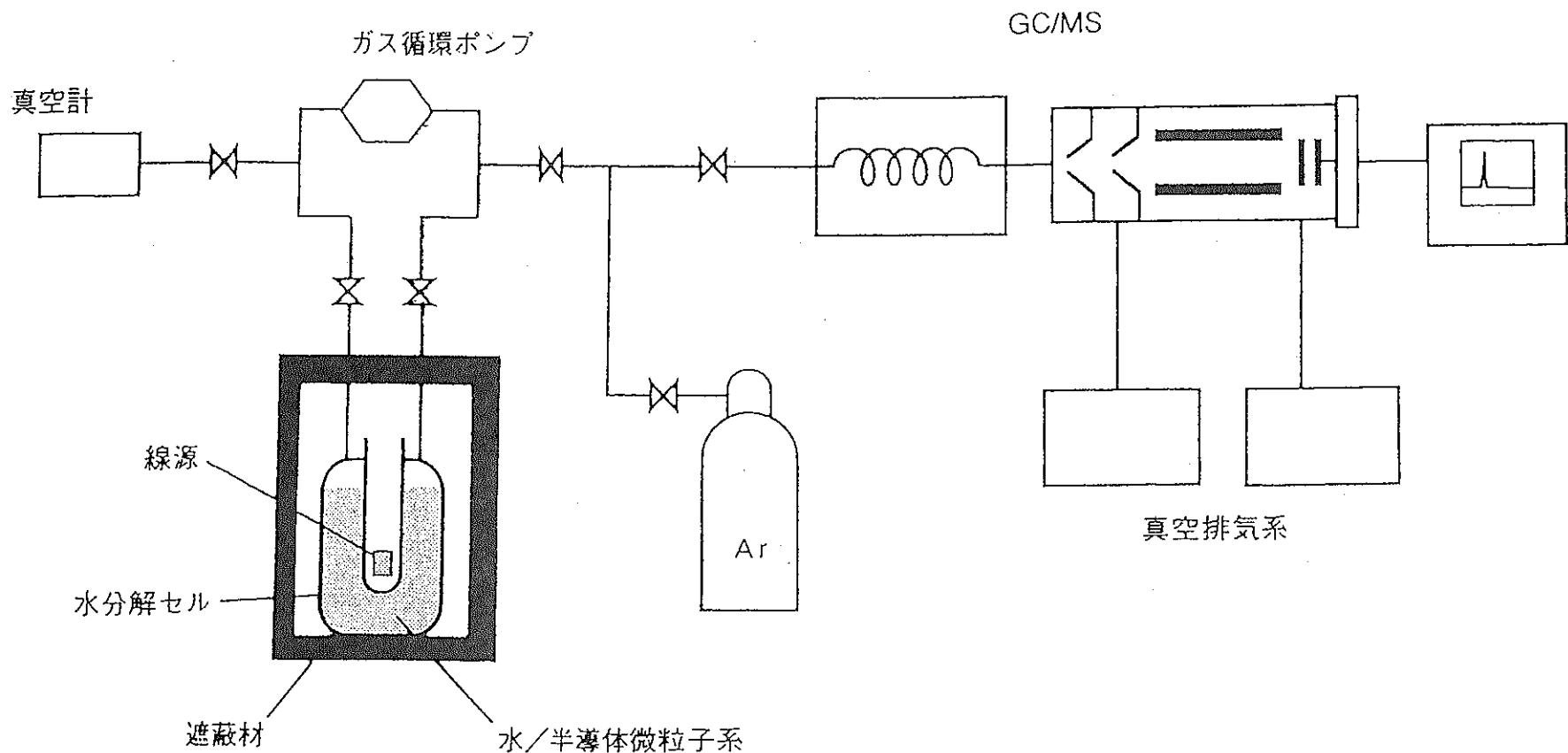


図 6.4 半導体光触媒原理実証試験装置

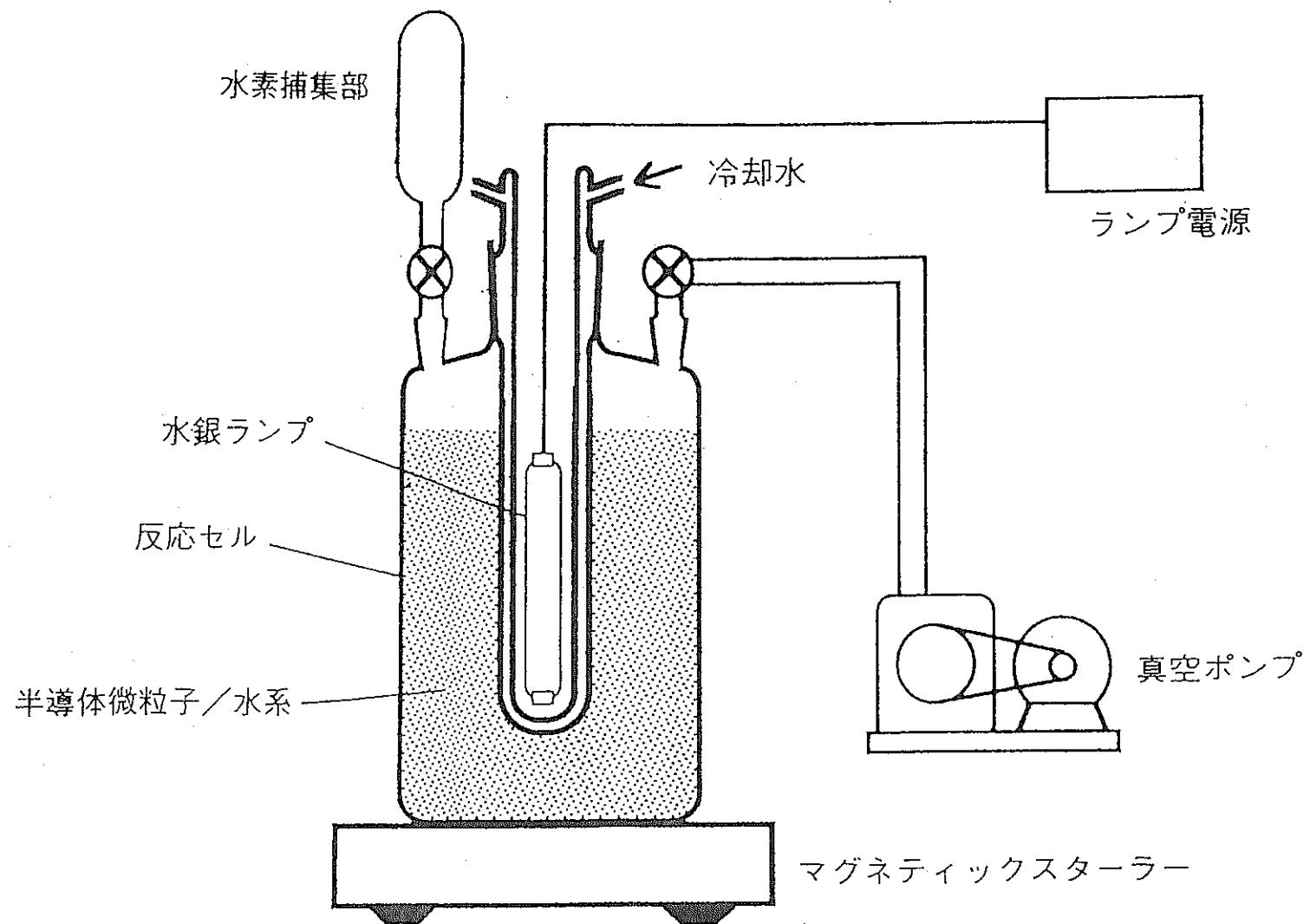


図6.5 半導体微粒子を用いた水銀ランプ光による水分解実験フロー

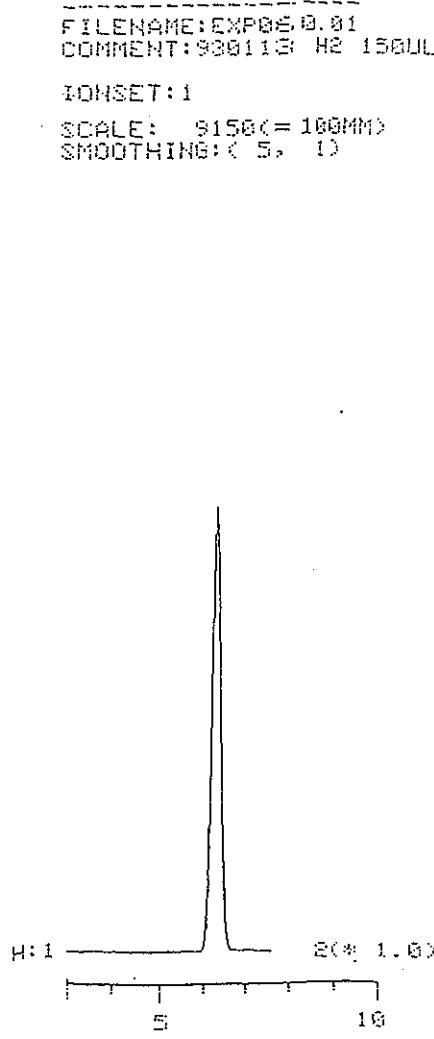
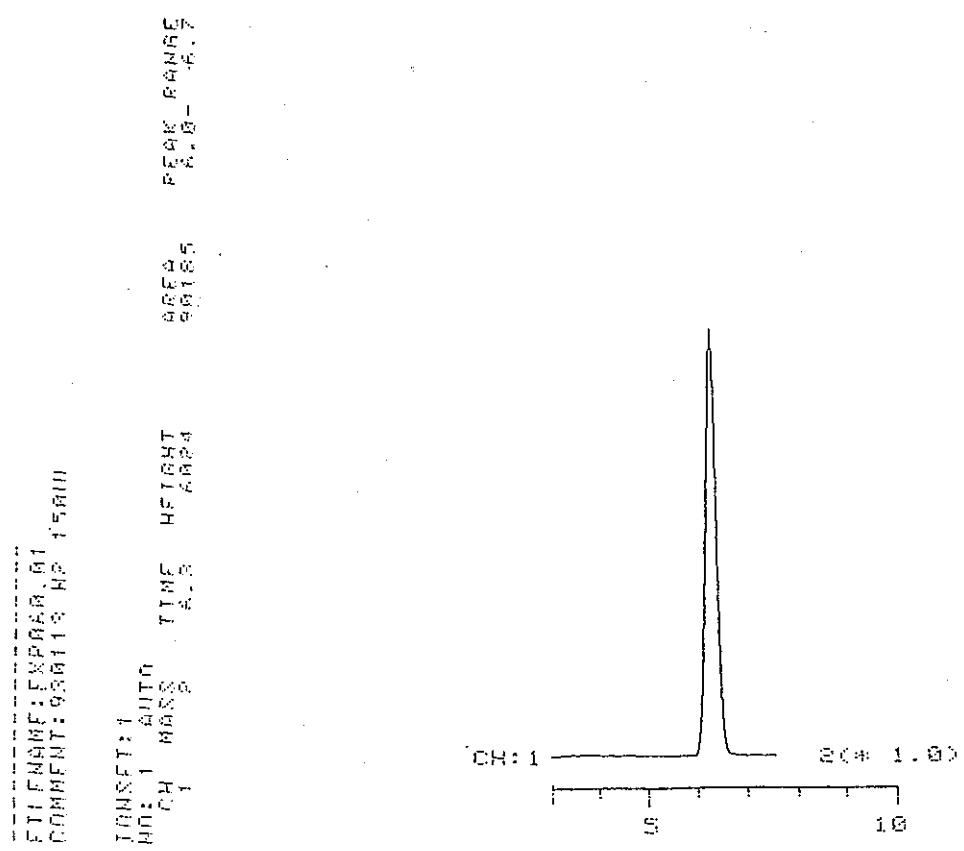
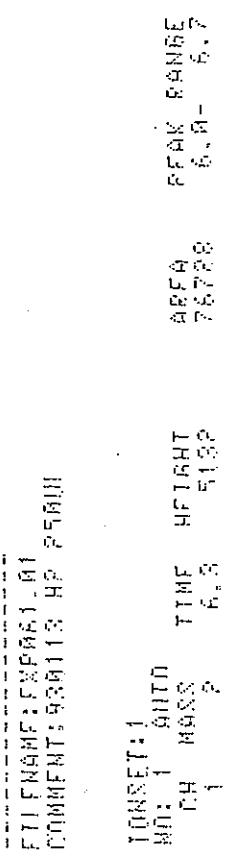


図6.6 マスフラグメントグラム

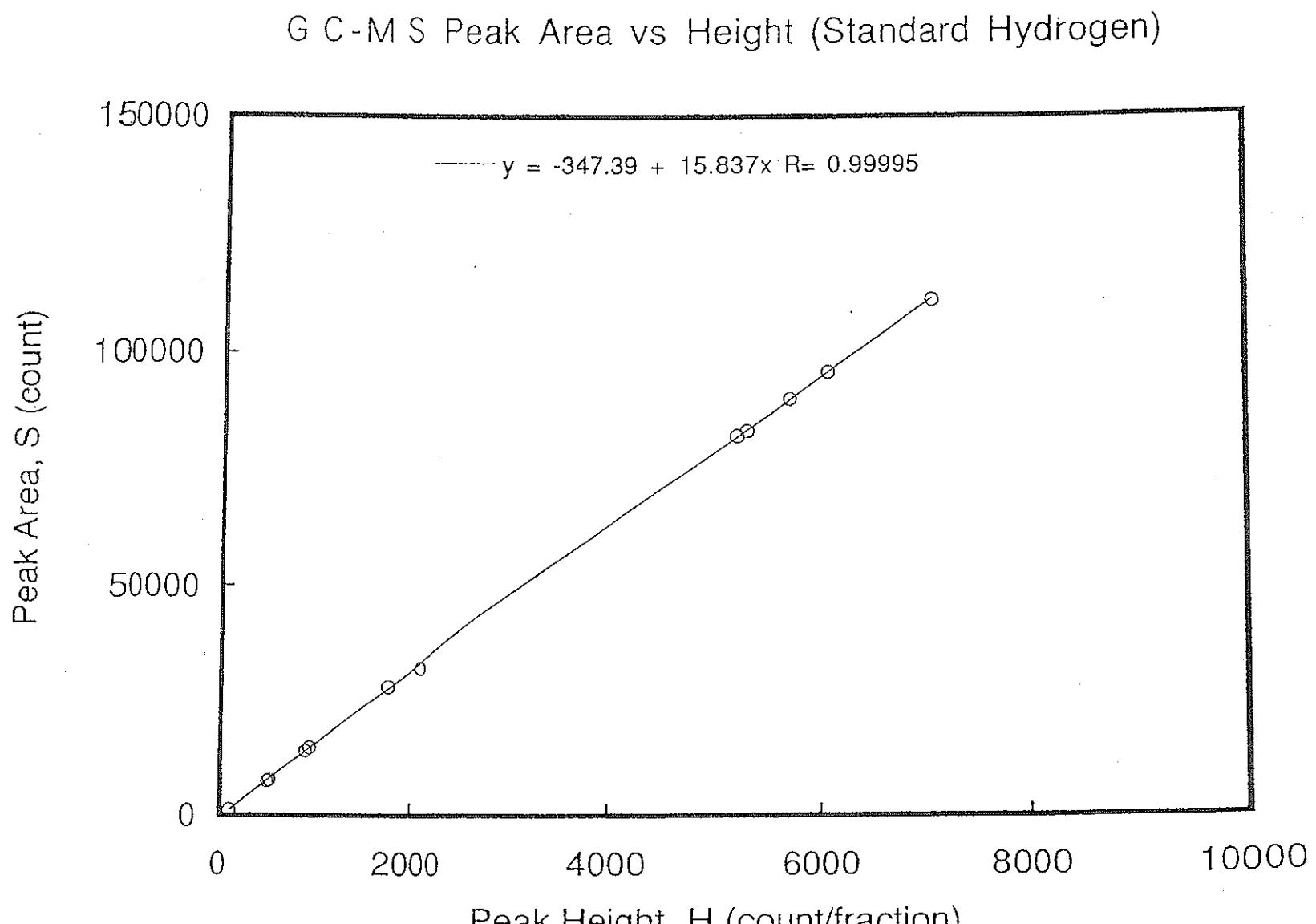


図6.7 ピーク高さとピーク面積

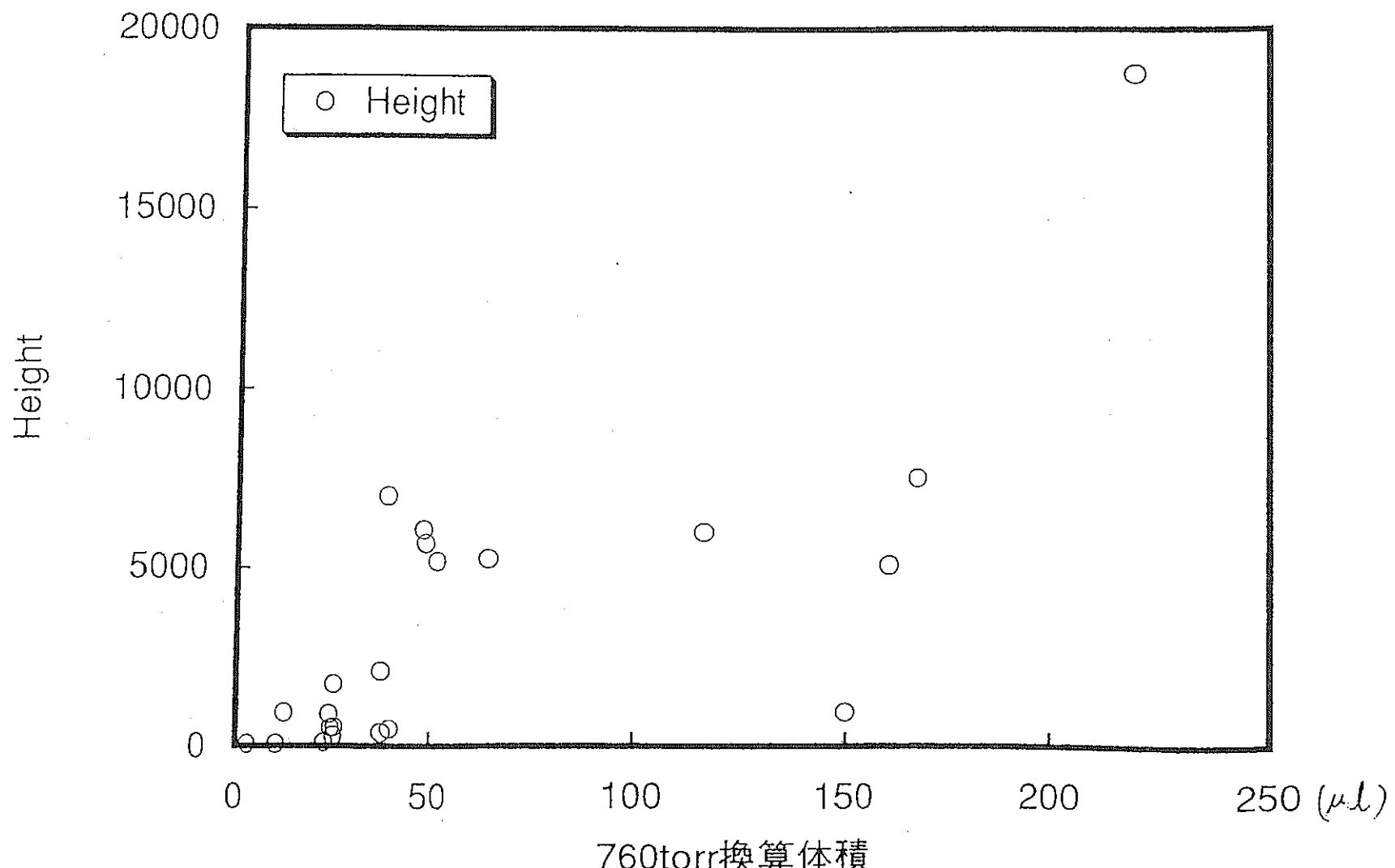


図6.8 標準水素量とピーク面積

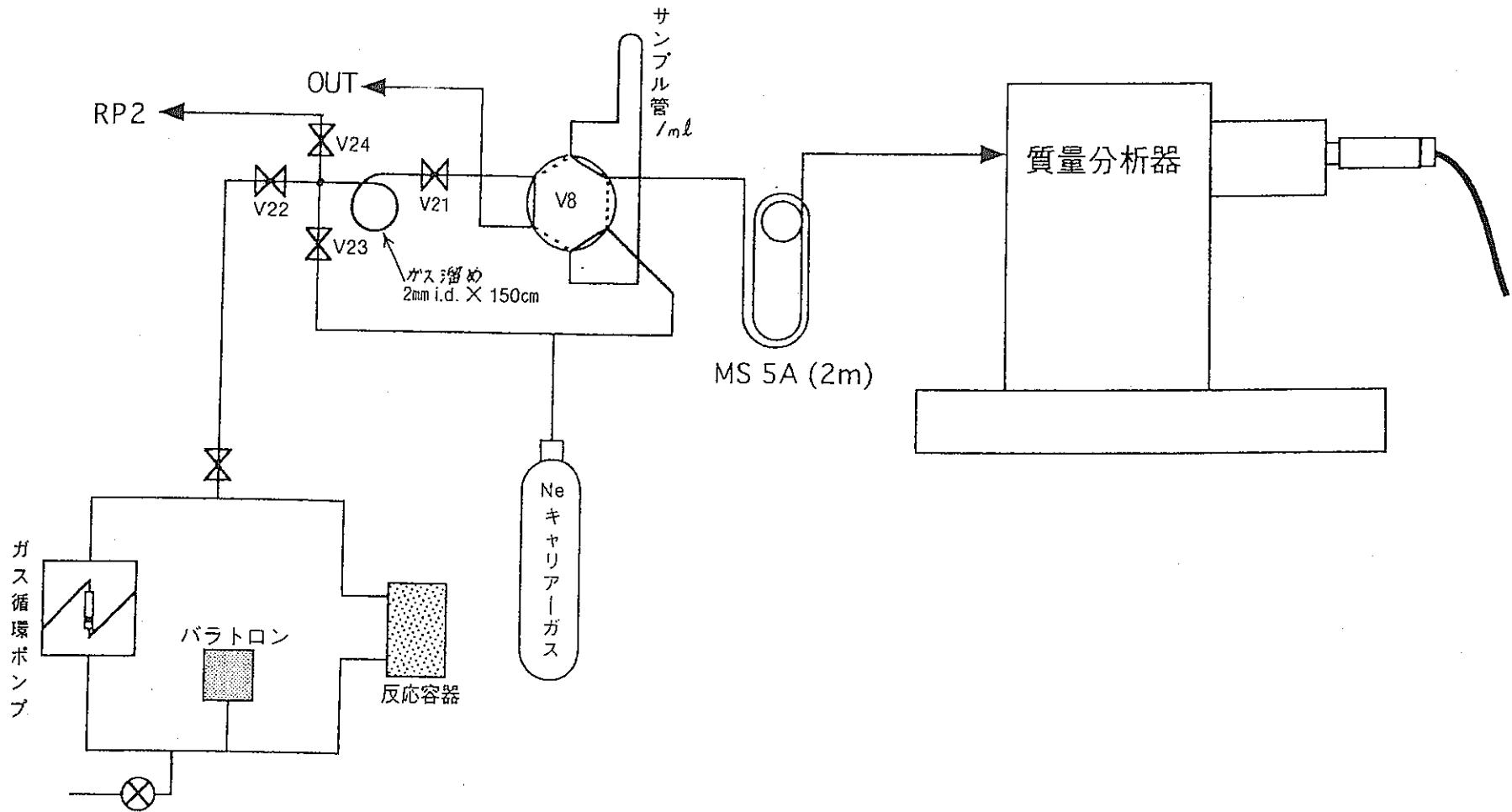


図 6.9 GC-MS 流路図

フ ラ ー レ ン 研 究

先 端 技 術 開 発 室

杉 山 顯 寿

第1章 フラーレンの物性

はじめに

我々がフラーレンの研究を始めるようになってほぼ2年が過ぎようとしている。フラーレンは1990年にその現実的な存在が確認された炭素の新しい同素体である。フラーレンは炭素原子のみから構成された“中空籠型の形態”に興味が持たれるのみでなく、自身の持つ特異的な物性に関しても大きな注意が払われている。そもそも我々がフラーレン研究を始めた所以はその新規性ということの他に、ここでは具体的には述べないが“数々の優位的な物性を原子力分野に応用する”という可能性に期待したためである。以下に我々が行ったカーボンクラスターに関する研究の成果等を報告する。

周期表の6番目に描かれている「C」という元素は、一体どこまでつきつめたらその終わりに到達するのであろうか？1985年、炭素について全く新しい疑問が投げかけられた。当時未同定の星間分子の存在に興味を持っていたKrotoとSmalleyらは真空中で炭素棒に可視レーザー光を集光させると奇妙なことに、炭素数が60と70のものだけが安定に存在することを質量スペクトル中に発見した^[1]。彼らはこれは炭素原子が1ヶ所に集合したクラスターで、炭素数60のものはその形状がサッカーボールに似た5員環と6員環からなる32面体の構造をとるものであると直観した。その後数々の研究の末C₆₀のサッカーボール形状は現在それが確実であるとされている。このような中空籠型状のカーボンクラスター類を一般的にフラーレンと呼び（図-1），その形からも推察されるように球面超芳香族分子という全く新しいπ電子系の挙動を与えることが予想される。

1990になってフラーレン科学は大きな局面を迎えることになる。KraetschmerとHuffmanらは、炎の中のグラファイトに多量のC₆₀が存在することを発見し、続き100 Torr前後のHeガス中で満たされたガラス鐘蒸発器中でグラファイトを抵抗加熱すると生成した煤に5%のC₆₀が含まれることも確認した^[2, 3]。煤自身はグラファイトと同様に各種の有機溶媒（ベンゼン、トルエン等）に不溶であったが、これとは逆にフラーレン類は安定的に溶媒中へ抽出することができた。しかしながらこのような抵抗加熱法では一定量のフラーレンを生成するのに多くの時間を費やしてしまうため、新たにSmalleyらによってコンタクトアーク法と呼ばれる手法が考え出された。これは2本のグラファイト棒を直接には接触させずに数mm程度離した状態でアーク放電を起こせるもので（図-2），この時2本のグラファイト棒間隔を一定に保つと煤が連続的に生成する。フラーレン類の合成で肝心なことはそれを生成させる雰囲気で、通常HeまたはArなどの希ガス中におけるカーボンの蒸発が必要になる。いずれの方法により生成したフラーレン類は先にも述べたようにベンゼン、トルエン等の無極性有機

溶媒に可溶なためにその精製および単離には多くの有機化学的な手法を用いることができる。一般的にはODS-シリカカラム、または中性アルミナカラムによるクロマトグラムにより単離した後、真空中500°C前後の温度で昇華させて純度99.8%程度のC₆₀が得られる。また炭素数70以上のカーボンクラスターについてはその生成量が比較的少ないという欠点があるもののこれと同様な方法を採用することが出来る。

このような経緯で世に出現したフラーレンは、その構造的な興味とその持つ特異的な特性によって現在、世界中の科学者の目を引きつけている。以下に今までに確かめられているフラーレンの物性等を簡単に記述する。

表-1に各測定装置により求められた物性を示す。今までに解明されたC₆₀分子あるいは固体の諸特性は通常の分子や固体が持つ性質とはかなり異なっていることが分かっている。その中で特に注目されていることは、C₆₀にKまたはRb等のアルカリ金属を真空密閉中、特定の温度で反応、添加させると20~30K付近のところに超伝導転移を持つことである^[4]。さらにフラーレンはその電気的特性から眺めても条件によっては絶縁体→半導体→絶縁体と変化するためこれを“エレクトロニクスの分野で応用”することも可能であると期待、研究されている^[5]。さらにフラーレンはわずかながらベンゼンに似た“芳香族性”を持つことも認められ、種々の有機化学的な反応試験も幅広く研究、報告されている^[6, 7]。C₆₀分子には6員環と5員環のそれぞれに起因した2種類のC-C結合が存在し、それのもつ特徴的な分子軌道により電子受容体（陰イオンボール）、または電子供与体（陽イオンボール）になることも見いだされている^[8]。共有結合性結晶の特徴からそれを昇華精製したものは面心立方格子(fcc)の構造で結晶化する^[9, 10]。

またC₆₀などのフラーレン類は中空の形態を成しているためその骨格中心には数々の原子を導入することができるだろう、ということはその発見当初から言われていた。実際アーク放電に用いられるグラファイト棒の中にあらかじめ酸化ランタン(La₂O₃)を入れておき通常通り合成・抽出して質量分析にかけると、C₆₀などの裸のフラーレンの他にLa@C₈₂(@は金属内包フラーレンを表す)のマスピークが強く観察できるという報告が成されている^[11]。実際的にその骨格中心に確実に導入した原子が位置しているのかという問題になるとまだまだ多くの議論の余地が残されているがいすれにしても周期表に描かれている直径7 Å前後の原子はC₆₀分子中に導入することができる可能性があり、中心に置かれた原子の種類によってその特性が大きく変化することも予想される。

以上簡単に今までに知られているフラーレンの特性について述べてみたが、当然のことながらここに記されていない驚異的な特性が発見、応用される可能性がある。その意味でもフラーレン研究は今まさに始まったばかりといえるであろう。

第2章 フラーレン類の合成と分離試験 (アーク放電法による合成, HPLCによる分析)

2.1 はじめに

C_{60} , C_{70} に代表されるカーボンクラスター(フラーレン)の研究は、1990年にKraetschmer, Huffmanらによって開発された大量合成法により一層の拍車がかけられた^[12]。これはヘリウムガス(He)中、グラファイト棒を電極としてアーク放電することにより炭素の“煤”を作成するもので(コンタクトアーク法)，放電を行う条件(雰囲気、ガス圧等)によってはフラーレンの生成する量が大きく変化することも知られている。生成するフラーレンは C_{60} , C_{70} のみでなく微量ではあるが C_{76} , C_{78} , C_{84} と、炭素数が200以上のものまで様々なフラーレンを含んでいることが測定した質量スペクトル中に見いだされている^[13, 14]。この他にも抵抗加熱法、レーザー照射法等によってもフラーレンを合成することができる。

フラーレンは“ボール状分子”という特異的な形状に興味が持たれるばかりでなく超伝導材料^[15]や電子デバイス材料^[16]などに応用される可能性を持つ全く新しい炭素材料として現在世界中の科学者の注目を集めている。しかしながらフラーレンは炭素原子の蒸気により直接的に合成されるためか生成量が数%と少ない。フラーレン合成量の一層の向上が望まれている。

そこで我々はコンタクトアーク法による“フラーレン合成条件の最適化”について検討してみた。また抽出溶媒中に含まれる混合フラーレンの組成については、市販のODS-シリカカラム(島津 PREP-ODS, 4.6φ×250mm)による高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により調べた。以下それら実験の詳細について報告する。

2.2 実験

本実験の概要を図-3に示す。

ULVAC社製の超微粒子製造装置(UFP/SP-1)を改造し、この電極部分にグラファイト棒(13φ×100mm、純度99.997%)を取り付けた(図-4)。合成はヘリウムガス(He)圧:20~500Torrで、放電電圧:直流~25V、放電電流:250Aの条件で行った。アーク放電により得られた煤をベンゼン、トルエン、二硫化炭素(CS_2)、ピリジン、トリクロロベンゼン(TCB)のそれぞれの有機溶媒で抽出(ソックレー抽出)した。これら抽出液中に含まれる“フラーレン類”を、ODS-シリカカラム(島津 PREP-ODS, 4.6φ×250mm)による高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により分析した。この際移動相にはn-ヘキサンを用い、フラーレンの検出には紫外吸光度計(256nm)を用いた。フラーレン類の正確なモル吸光係数は未知であるので256nmでの値が等しいと仮定して解析した。またそれぞれのフラクションピーク

の同定は赤外レーザーイオン化質量分析計(FT-ICR)により確認した。

2.3 結果および考察

他の条件を一定にしつつヘリウム圧のみをパラメーターとして放電すると合成される炭素煤の量は減少する傾向が見られた。この時50, 75, 100Torrでは煤の量に優位な差は確認できず、いずれもほぼ500Torrの場合の2倍量の煤が生成した。トルエンを用いて煤から抽出したフラーーゲンの全体に対する割合(収率)を図-5に示す。ヘリウム圧500Torrでは3%台だったフラーーゲン類の収率は圧力の減少とともに高くなり、50~100Torrでは7~8%台を示した。煤の生成量とその収率とを併せて考慮すると“ヘリウム圧200Torr以上では生成するフラーーゲン類の絶対量が少なく明らかに合成に不利である”という結果になった。HPLCで分析すると得られた粗フラーーゲンにはC₆₀と、10%台のC₇₀が主成分として含まれていることが分かる(図-6(I))。しかし、HPLCにおいてC₆₀, C₇₀よりも遅く分離してくる成分を濃縮した後、再びクロマトグラムで分離してみると様々な微量成分を含んでいることも分かった(図-6(II))。このときC₆₀, C₇₀の次に含有量が多いのはC₇₆, C₇₈, C₈₄であるが、その他にもC₈₆のピークも見られ^[13, 17]、さらに未同定の6種のピーク(α ~ ζ)が現れている。そこで50, 100, 150Torrの各圧力下で煤を合成し、それらを溶媒抽出した溶液のHPLCによる予備的な組成分析を行った。その結果を表-2に示す。50Torrでの生成の場合にはC₆₀が最も多く含まれているがC₇₀以降の大型フラーーゲンは最も少ないことが分かる。表中R.H.は抵抗加熱法で合成したフラーーゲンの組成分析例でC₇₀の含有率が高いのが注目される。また米国MBR社製のフラーーゲンの組成分析結果も併せて示したが、これはC₆₀含有量が表に表したサンプル中で最も高くなっている。その後の研究により“煤中に生成するフラーーゲンの種類と割合にはヘリウム圧だけでなく様々な要因が影響している”ことが判明した。

予備的なHPLCの結果から、ピリジン以外の溶媒による抽出溶液中の成分はいずれもすべてヘキサンに可溶で、定性的には全く同じ成分が含まれるらしいことが分かった。抽出溶媒の違いは抽出速度(抽出時間)に関係し、はじめにC₆₀を多く含む成分が抽出されるが抽出が完了すれば最終的に得られるフラーーゲンは同じものになる。図-7にトルエンによる1次抽出の後に二硫化炭素で再抽出して得られたフラーーゲン溶液のクロマトグラムを示す。ここにもC₇₆以上の大型フラーーゲンがかなりの割合で含まれていることが分かる。これは大型フラーーゲンの溶解度がC₆₀, C₇₀に比べて比較的低いために煤中にまだ残存しているためである。このことからトルエンのみによるフラーーゲンの抽出は不充分であり、フラーーゲンをすべて抽出した上で定量的な分析・検討を行う必要があることが分かる。図-7の各ピークの同定はそれぞれを単離分画しその質量スペクトル測定をして確認した。既知のC₆₀, C₇₀, C₇₆, C₇₈, C₈₂, C₈₄のうち、C₇₈, C₈₂, C₈₄については構造異性体が知られているが

このクロマトグラム上では一つのピークを形成しているらしい。図-7 上に記号A, C～Kで示したピークもフラーーゲンと思われるが未同定である。特にAのピークは単離分画の質量分析により、C₈₆という新しいフラーーゲンであることが分かった(図-8)。もしこれらが既知のフラーーゲンの構造異性体ではなく炭素数の異なった未知のフラーーゲンであるとするとき、20種類に及ぶフラーーゲンファミリーが“煤”の中で生成していたことになる。AとF～Lは今回新しく発見されたものでこれらの成分はその量に多少の違いこそあるものの基本的にはいずれの場合の煤中にも存在していた。

図-7 の抽出溶液の質量スペクトル(FT-ICR, 負イオン)結果を図-9に示す。この時イオン化のレーザー強度を絞りフラーーゲンのフラグメンテーションやアグリゲーションを極力避けるように努めたが測定試料中に含まれる微量成分のピーク強度に対する安定性が悪くフラーーゲンの分解や合体が起こっているらしい。しかしながらC₈₄, C₈₆, C₉₀, C₉₄, C₉₆のマスピーク間に大量には存在していないという報告のあるC₈₈, C₉₂, 等の強いピークが確認できた。これらが安定フラーーゲンであるのか、もしくは他のフラーーゲンから分解や合体によって質量分析中に生成したかは不明であり、今後の研究課題である。

以上をまとめると、

- ① コンタクトアーク法において、ヘリウム圧200Torr以上ではいずれのカーボンクラスター(フラーーゲン)の合成に不利である(30～100Torrが適當と思われる)。ヘリウム圧50TorrではC₆₀が最も多く含まれたが、C₇₀以降の大型フラーーゲンは最も少なかった。
- ② 煤中に含まれるフラーーゲンの種類と割合にはヘリウム圧だけではなく、他に様々な要因が影響している。
- ③ 炭素煤中に含まれるフラーーゲンは未同定のものを含めて20種類にまで及んでいる。その内訳は炭素数60(C₆₀)のものが80～90%, 70のものが～10%程度、他に76, 78, 82, 84, 86, 90, 94, 96の微少量が確認でき、さらにC₈₀の存在の可能性も見られた。このうちC₈₆は先端室で初めて発見されたものである。
- ④ ピリジン以外の溶媒による抽出溶液中の成分はいずれもすべてヘキサンに可溶で、定性的には全く同じ成分が含まれている。

第3章 金属内包フラーレンおよび、 フラーレン誘導体の合成試験

3.1 はじめに

C_{60} に代表されるカーボンクラスター（フラーレン）はその特異的な形状と物性により多くの興味が持たれ研究されている。形状から類推されるようにクラスターの骨格中心には周期表に描かれている各種の原子が導入でき、人為的に原子の種類が制御できれば驚異的な物性を発現することも予想される。その一例を挙げれば、Fe, Cu等の遷移金属による有機強磁性体、KまたはRb等のアルカリ金属原子による高温？超伝導体、Si, Ge等による半導体などがある。またフラーレン誘導体の合成にはフラーレンを出発原料として有機合成化学的に段階的に合成する方法と、それぞれ目的とする原子またはその化合物を同一カーボン中、蒸発させて籠構造と合成する方法がある。

金属内包フラーレンである $U@C_{82}^{[19]}$, $U@C_{82}^{[20]}$, $La_2@C_{80}^{[21]}$ や、またはゲージ炭素を別の原子に置換した $C_{60-N}B_N^{[22]}$ はすべて後者の方法によって合成されている。いずれにしても“出発原料のフラーレン量を如何に多く確保するか”が研究進展の鍵となる。ここにおいて我々はこの問題点を克服するためにフラーレンの大量合成法として主流を占めている、アーク放電法による大量合成を試みた。さらに金属内包フラーレンばかりでなく、フラーレン誘導体の大量合成についても併せて検討した。

3.2 実験

実験はおおむね前述した2(図-3)と同じである。

カーボンとアルファルトの粉末に、 B_2O_3 または La_2O_3 などの酸化物を混合してロッド($13\phi \times 100mm$)状に成形した後にアルゴン(Ar)雰囲気中、 $1000^{\circ}C$ で炭素化した。これをULVAC社製の超微粒子製造装置(UFP/SP-1)の電極部分に取り付けて(図-4), ヘリウムガス(He)圧; 100Torr, 放電電圧; 直流~25V, 200~250Aで合成した。アーク放電で得られた煤をトルエン、次いでピリジンにより抽出(ソックレー抽出)した。また別の試験では La_2O_3 入りロッドのトリクロロベンゼン(TCB)による抽出を行った。これら抽出液中に含まれる“フラーレン類”をODS-シリカカラム(島津 PREP-ODS. $4.6\phi \times 250mm$)による高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により分析した。この際移動相にはn-ヘキサンを用い、各フラーレンの検出には紫外吸光光度計(256または330nm)に依った。続いて各抽出成分の赤外レーザーイオン化質量分析計(FT-ICR)を行った。

3.3 結果および考察

図-10に La_2O_3 を含ませたロッドを用いて合成した煤を、トルエン溶媒によって抽出したもののがHPLC分析結果を示す。ロッド中のLaの含有量が少ないためか図-10には新しいフラーレン誘導体らしいピークは現れていない。 La@C_{82} はトルエンに可溶である^[20]という報告があるが、この例では検出されず、質量分析の結果も新規フラーレンの生成を検出できなかった。 B_2O_3 を含ませた場合も同様でトルエン抽出成分を分析した限り、純カーボンロッド電極から生成するフラーレン類の組成、比率ともに大きな差異はなかった。一方ピリジン抽出したフラーレン類のHPLC分析結果（展開溶媒；ピリジン／ヘキサン）には通常見られないピークが現れている例があった（図-11；ピークB、C）がこれらのピークを質量分析（FT-ICR）により検討した結果、新規な誘導体としては確認されなかった。

一方、 La_2O_3 を含ませたロッドを用いて生成した煤をトリクロロベンゼンで抽出したものはHPLC分析では大きな差異は現れなかったが質量分析によると様々な金属フラーレンが生成していることが確認された（図-12）。

第4章 C_{60} —アルカリ金属超伝導体の特性試験 (C_{60} の結晶構造の違いによる特性評価)

4.1 はじめに

フラー・レン C_{60} の大量合成が可能となり、その特性および合成に関する研究が促進された^[23, 24]。トルエンまたはベンゼンなどの特有溶媒から結晶化させた C_{60} は面心立方格子 (fcc) または六方最密充填格子 (hcp) の固体分子結晶を形成し^[25, 26]、ベンタン/ベンゼン溶媒から得たそれは斜方晶または単斜晶を形成する。 C_{60} の結晶構造はそれを結晶化させるのに使う溶媒に関係している。アルカリ金属の蒸気と C_{60} 固体を直接的に反応させた、 C_{60} アルカリ金属超伝導体が合成され幾つか報告されている^[27, 28]。面心立方格子 (fcc) の C_{60} から調整した K_3C_{60} と Rb_3C_{60} はそれぞれ 19.3K と 30K に超伝導転移を示し^[29, 30]、斜方晶の C_{60} で調整した $K \times C_{60}$ と $Rb \times C_{60}$ は 19.4K と 28.5K にそれぞれ超伝導転移した^[31, 32]。まだその報告をしていないものの CH_2Cl_2 (ジクロロメタン) 溶液から結晶化された C_{60} は新しい結晶構造を持つことが分かった。本研究ではトルエン、二硫化炭素、ジクロロメタンにより得た 3 種類の C_{60} 固体に、アルカリ金属を添加して調節した超伝導体について報告する。

4.2 実 験

図-13に本研究の実験概要(フローチャート)を示す。

高純度グラファイト電極 (99.997%) を用い、ステンレススチール製のチャンバー中、50~100Torr のヘリウム雰囲気中で C_{60} を合成し、これをトルエン溶液によって抽出した。純粋な C_{60} を中性アルミナのカラムクロマトグラフィーにより得た。高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により分析し、 C_{60} の純度は少なくとも 99.7% と見積もった。この抽出溶媒を留去することにより固体の C_{60} を得、再びトルエン、ジクロロメタンのそれぞれの溶媒に溶解して再結晶化した。この C_{60} を真空中 250°C の温度で 4 時間乾燥し次いでアルカリ金属を添加することにより超伝導体を調整した。 C_{60} をそれぞれ K および Rb とともに反応させて K_3C_{60} と Rb_3C_{60} とした。グローブボックス中で、 C_{60} とこれらアルカリ金属とを一緒のパイレックス管中に置き、このガラス管を Ar 雰囲気下で密閉し、200~450°C で 8~150 時間熱処理した。反応時間を関数として各々のサンプルの磁化率を量子磁気干渉計 (MPMS 2, Quntum Design) により決定した。アルカリ金属添加、未添加 C_{60} を X 線回析によって特性評価した。※以下に Rb_3C_{60} (トルエン) と記せば、トルエンより結晶化させた C_{60} と、アルカリ金属 Rb とを作用させ調整したこととを示し、 Rb_3C_{60} (ジクロロメタン) も同様とする。ただし Rb_3C_{60} (二硫化炭素) は他の研究機関による結果を引用した。

4.3 結果および考察

トルエン、二硫化炭素、ジクロロメタンのそれぞれの溶液から結晶化したC₆₀の粉末X線回析パターンを図-14に示す。面心立方格子(fcc)と斜方晶の格子を持つ、トルエンまたは二硫化炭素のそれぞれから得たC₆₀の回析パターンは、ジクロロメタンから得たそれとは異なっている。これは恐らくC₆₀・CH₂Cl₂が共同結晶したタイプの分子結果であると思われるがまだ同定はしていない。ジクロロメタンから得たC₆₀をRbと反応させ調整したRb₃C₆₀の磁化率温度依存曲線を図-15に示す。試料を最初0磁場中5Kまで冷却した後、100eの磁場を印加して40Kまで昇温した(ZFC)。その後同じ磁場中で試料を元の温度まで冷却した(FC)。この時27.5Kのところに明確なマイスナー効果が示された。同様な実験をRb₃C₆₀(トルエン)に対しても行い、両サンプルのマイスナー効果をT_c=30に観察した(図-16)。これらの値は既に報告されたものと一致していた^[33, 34]。Rb₃C₆₀(トルエン)とRb₃C₆₀(二硫化炭素)のそれぞれの等しい超伝導転移温度は、C₆₀の斜方晶が面心立方格子(fcc)に相転移するためである。この相転移はそれらの試料をX線回析することによって確認した。

一方、Rb₃C₆₀(ジクロロメタン)の超伝導転移温度は他のサンプルに比べて2.5Kほど低かった。これを面心立方格子(fcc)構造を持つRb₃C₆₀(トルエン)と比較すると、前者のX線回析線が多い。

K₃C₆₀とRb₃C₆₀の種々サンプルにおけるT_cを表-3に示す。トルエン、二硫化炭素、ジクロロメタンから得たC₆₀のK₃C₆₀に関するマイスナー効果はそれぞれ19, 18.5, 17.5Kであった。K₃C₆₀(ジクロロメタン)の超伝導転移温度もまた他の2つサンプルよりも低かった。K₃C₆₀のX線回析パターンはRb₃C₆₀と同様な結果であった。

これら種々サンプルの超伝導転移温度の違いはC₆₀にアルカリ金属を添加した際の結晶構造の違いに起因していると思われる。C₆₀-アルカリ金属(ジクロロメタン)の反磁性磁化率はすぐに飽和点に到達するが、これは固体C₆₀の結晶格子にアルカリ金属原子が拡散する反応時間に関係している。C₆₀(ジクロロメタン)の格子間隔は他の面心立方格子(fcc)のそれよりも小さいためにアルカリ金属原子が容易にC₆₀(ジクロロメタン)の構造に拡散できると思われる。C₆₀-アルカリ金属(ジクロロメタン)の低い超伝導転移臨界温度(T_c)はC₆₀(ジクロロエチレン)の格子間距離と間隙サイトのような構造が影響していると思われる。

以上まとめると、我々はジクロロメタン溶液から得られるC₆₀の新しい結晶構造について観察した。これにアルカリ金属を添加した超伝導体はマイスナー効果を示した。C₆₀にKまたはRbなどのアルカリ金属を添加したものはその結晶構造の違いによって超伝導転移温度(T_c)が変化し、今後はその組成と結晶に関する最適化が超伝導特性を多いに改善することになるであろう、と思われる。

第5章 ルビジウムを添加したC₆₀ (Rb₃C₆₀) の C₆₀ (Rb₃C₆₀) の超伝導特性試験

5.1 はじめに

Rb等のアルカリ金属を添加したC₆₀が予想以上に高い超伝導の臨界温度を持つことがごく最近見いだされた^[36]。これはその超伝導メカニズムをも含めて有機的な伝導体の開発へと通じる、幅広い興味の持たれるところである。超伝導体の構造と特性との関係を理解することおよびその相図を解明することはこれら一連の研究の詳細を探求するためにも必要なことである。

C₆₀の非導伝体に関する構造は既に報告されている。A₆C₆₀(AはKもしくはRb)は体心立方格子(fcc)であり、超伝導体のA₄C₆₀とA₃C₆₀はそれぞれ体心正方晶(bct)もしくは面心立方格子(fcc)の構造をとっている^[36]。上述した事柄に付け加え、Zhuらによって0 < X < 1の希薄なfccとX = 5の亜当量bcc相が報告されている^[37]。

ここにおいて我々はC₆₀とRbとによって調整したC₆₀-アルカリ金属超伝導体の特性について研究した。特に超伝導転移に関するRb_xC₆₀の(X = 3, 4, 5, 6)の熱処理効果を、密閉系における磁化率測定により決定した。続いてその構造と超伝導特性との関係を解明するために種々のサンプルについて粉末X線回析を行った。

5.2 実験

図-17に本実験の概要を示す。

炭素の煤はグラファイト電極をヘリウム圧100Torr中でアーク放電することにより合成した。このようなコンタクトアーク放電法によるフラーレンの合成は既に報告されている^[38]。炭素煤からトルエンを用いて抽出し、続いてトルエン/ヘキサン溶液によるポリスチレンゲルカラムのクロマトグラムを通してC₆₀を得た。これをエタノールにより洗浄した後、溶媒を完全に除去するために図-18の装置を用いて、真空中500°Cで6時間熱処理した。C₆₀の純度はマススペクトルによって少なくとも99.9%と確認した。Rb_xC₆₀(X = 3, 4, 5, 6)の調整はグローブボックロ中、Ar雰囲気下、C₆₀とアルカリ金属とを一緒のパイレックス管中に入れて密閉し、400°Cまでの温度で熱処理することにより得た。Rb₃C₆₀(X = 3)に調整した試料はその組成が多く見積もって最高、全体の40%以下の体積分率を持つ粉末サンプルであった。X = 3の試料を除き、Rb_xC₆₀(X = 4, 5, 6)の超伝導相の体積分率はいずれも反応時間とともに増加し、頂点にまで到達したのち減少した。この超伝導相体積の反応時間の依存性は、X = 3のfcc相とX = 6のbcc相間における相の成長と消失に關係していると考えられる。Rb_xC₆₀試料の直流磁化率M(T)は、SQUID磁化率測定装置(Quantum

Design MPMS) により 100e の印加磁場中, 50 時間毎に測定した。最初サンプルを 0 磁場中 5 Kまで冷却した後, 100e の磁場中で 35 Kまで昇温しながらデーターを得た (0 磁場冷却データー; ZFC)。その後サンプルを同じ磁場中, もとの温度まで冷却した (磁場中冷却データー; FC)。超伝導相の体積分率は, 5 Kで測定した Nb の反磁性磁化率を基準にしてそのパーセンテージを算出した。

5.3 結果および考察

Rb_6C_{60} の組成を持つと思われる試料の直流磁化率 M (T) を図-19 に示す。400 時間の反応時間まで 50 時間毎に Rb_xC_{60} ($X = 3, 4, 5, 6$) に関して ZFC, FC での磁化率測定を行った。 X が 3 から 6 の間で変化する組成の場合, T_c の始まりは 30 Kと思われた。30 K に超伝導転移を示す組成は Rb_3C_{60} と思われる。 Rb_xC_{60} ($X = 3, 4, 5, 6$) の超伝導相の体積分率を図-20 に示す。400°C で 200 時間反応させた場合, 約 12.5 K に変則的ではあるが超伝導転移に似たようなものが見られたがそれ以上の反応では消失した (図-21)。FC, ZFC 両方のデーターの変則的な現象は超伝導転移であると思われる。これはそれぞれ $X = 4, 5$ の 250 時間と 200 時間の反応においても観察されたが, アニーリングをさらに続けると消失した。体積分率が減少し始めたら, 短期間にこの超伝導転移が現れたということは面白いことである。小林らにより K_xC_{60} において, このような変則的な超伝導転移に似たような事象が約 9 K に現れることが確認され, これが希薄な bcc 相に起因しており K_3C_{60} の単一相において圧力が 0.2~1.09 GPa, 温度が 7~10 K の範囲で僅かながらの変則が現れることも報告されている^[39]。

この変則的な超伝導転移のメカニズムを解明するために, Rb_xC_{60} ($X = 4, 5, 6$) の, 反応時間が 250 時間と 200 時間のそれれにおいて X 線回析測定を行った (図-22)。これより $X = 6$ の試料は bcc 相が優位であり, $X = 4, 5$ の試料はおよそ fcc 相 ($X = 3$) と bcc 相 ($X = 6$) の中間であった。希薄な bcc 相は Zhn らによって報告されているが^[37], 図-20 からでは明白なことが確認できない。この変則的な超伝導転移は, Rb_xC_{60} における fcc 相 ($X = 3$) と bcc 相 ($X = 6$) 間の相転移に関係していると考えられる。

第6章 カーボンクラスタ C_{60} の 熱および圧力に対する材料特性の評価試験

6.1 はじめに

C_{60} フラーレンは文字どおり60個の炭素原子が1ヶ所に集約したカーボンクラスターであり(図-1), 直径7.1 Å の中空籠型の形状を成している。上にも述べたように単独ではないがアルカリ金属との協調により超伝導特性を有することも見いだされている^[41, 42]。また通常のグラファイト粉末とは異なり C_{60} 粉末はトルエンなどの各種の有機溶媒に可溶で紫色の色彩を有する。トルエンを除去して結晶化させた粉末はvan der waals結合により格子定数14.198 Å の面心立方格子(fcc)を形成することも報告されている^[43]。フラーレンの熱的挙動は熱天秤により研究され, 酸素中においては200°Cまで安定であり, 不活性ガス中では600°C以上で昇華することも確認されている^[44]。フラーレンの高圧中における物性は常温でダイヤモンドアンビルを用いてX線回析により調べられ, 20GPaでダイヤモンドになることも報告されている^[45]。さらにフラーレンに適当な圧力を加えると絶縁体→半導体→絶縁体になるなど数々の興味深い報告も成されている^[46-48]。

ここでフラーレンの材料化に向けて検討してみると, そのような比較的緩やかな熱および圧力下における研究に付け加え高温高圧中における特性研究も必要である。またその熱分析結果から10~20wt%が昇華せずに残存するなど不明な点も多い。

そこで我々はフラーレンの高温高圧下における特性について, 热間等方圧加圧焼結装置(HIP)により検討した。以下にそれより得られた実験の詳細について報告する。

6.2 実験

実験概要のフローチャートを図-23に示す。

炭素の煤はグラファイト電極をヘリウム圧100Torr 中でアーク放電することにより合成した。煤をトルエンにより抽出し続いてトルエン/ヘキサン溶液によるポリスチレンカラムのクロマトグラムを通して C_{60} を単離した。固体粉末試料中から溶媒を除去するために250°C, 1×10^{-6} Torr の真空中で4時間熱処理した。さらに一部の試料については溶媒を完全に除去するために図-18の装置を用い, 真空中(1×10^{-6} Torr), 500°Cで6時間熱処理をした。試料の熱的特性を調べるために, ArまたはO₂雰囲気中, 升温速度10°C/分, 処理温度1000°Cまでの熱分析を行った。高温高圧中試験は80mgの C_{60} 試料を $3 \times 20 \times 0.5$ mm³ の短冊状に加圧成形した後, 神戸製鋼社製の熱間等方圧加圧焼結装置(HIP)により500~1000°C, 50~200MPaで5時間保持した。得られた試料をX線回析装置, 核磁気共鳴装置(NMR)等によって測定した。

6.3 結果および考察

トルエン抽出、真空加熱、昇華精製により結晶化したそれぞれのC₆₀をAr、O₂雰囲気下において熱分析を行った、その結果を図-24に示す。トルエン抽出結晶化試料の500～600°Cにおける5%程度の重量減少(TG)は、C₆₀の結晶表面から溶媒が脱離したためで、600°C以上の重量減少はC₆₀が昇華したためである。最終的に熱分析終了後約27%の残さが確認された。これはトルエンにも溶解せず結晶性も認められなかった。真空中で加熱(250°C)し結晶化した試料の熱分析は先のトルエンの脱離に起因した重量減少がなく、昇華終了後に約20%の残さが残った。また昇華精製により結晶化した試料は600°C以上にのみC₆₀の昇華による重量減少が現れて約10%の残さが残った。これとは別に真空加熱した試料のO₂雰囲気下における熱分析は400°Cにおいて急激な重量減少があり、570°Cまでに完全に消失した。これはC₆₀とO₂とが反応してCOまたはCO₂に分解したためで、H. S. Chenらにより報告されている^[44]。また200～400°CでC₆₀とO₂の結合による重量増加も報告されているが我々の実験では観察されなかった。これは昇華温度の違いによるものと推定され、本実験では熱分析の昇温速度が速すぎたために反応が起こらなかったものと考えられる。

80mgのC₆₀試料を3×20×0.5mm³の短冊状に加圧成形した後、神戸製鋼社製の熱間等方圧加圧焼結装置(HIP)により500～1000°C、50～200MPaでそれぞれ5時間保持したサンプルのX線回析プロファイルを図-25に示す。500、700°Cでは従来より報告されている面心立方格子(fcc)の回析パターンであるが、900°Cではfcc構造からの回析線が無くなり代わって非晶室炭素(アモルファスカーボン)のブロードなパターンを示した。熱処理温度が増加するにしたがってfcc構造の回析強度が減少する傾向を確認できる。このような挙動は同一負荷圧における他の試料においてもほぼ同様な結果として得られた。

図-26にX線回析プロファイルより求めたC₆₀結晶化度の圧力温度依存性を示す。焼結する(HIP処理する)前のX線回析強度を100%(I_{100})として各試料の結晶化度を次式により求めた。

$$\text{結晶化度 } X = \frac{\sum I}{\sum I_{100}} \times 100 \text{ (%)}$$

結晶化度は圧力よりも温度に対して強い依存性があり処理温度が増加するに従って徐々にC₆₀の結晶性が減少し、700°Cではいずれもその50%以上が非晶質に転移した。900°C処理によるフラーレンの完全な形態変化(非晶質)にいたるまで試料中にはそれぞれの割合でC₆₀とアモルファスカーボンが混在している。

表-4にX線回析により求めた高温高圧処理(HIP)による格子定数の変化を示す。これよりいずれの圧力、処理温度においてもC₆₀からアモルファスカーボンに完全に変化する

までその格子定数は変化せず一定であった。

図-27にC₆₀のHIP処理前後のNMRの測定結果を示す。C₆₀は図-1に示したようにすべての炭素原子が等価な位置にあるため確認されるシグナルは1本である。しかし1000°CでHIP処理し非晶質に転移した試料にはC₆₀に起因するシグナルは全く現れない。即ちこれはC₆₀が完全に壊れたためでこれらの結果はX線回析のそれと一致した。

図-28にHIP処理後試料における比重瓶による密度測定結果を示す。これよりHIPによる高温高圧処理によってC₆₀の分子構造が壊れるまで密度はほぼ一定であるが、一転してアモルファスカーボンに変化すると急激に密度が増加するものと思われる。

以上をまとめると、

- ① HIPによる高温高圧処理によりC₆₀は結晶質カーボンからアモルファスカーボンへと変化する。その場合圧力よりも温度に対して依存性があり、約700°Cでいずれもそれらの50%以上が転移する。
- ② 試料の熱分析測定では600°C以上で急激に昇華し約80%の重量減少が認められたがHIP処理後試料では500, 700, 900°Cにおいてそれぞれ14, 10, 0%の重量減少であった。これら昇華量の変化は雰囲気圧力が高くなつたために全体的に昇華量が減少したこと、また試料を加圧成形したために昇華しにくくなつたこと、の2つが考えられる。

第7章 フラーレンから誘導される 有機強磁性体の探究

7.1 はじめに

新規な炭素同素体であるフラーレンが発見され、大量合成されて以来、現在多方面にわたり世界中で研究、開発されている。その一例を挙げれば、

- ① フラーレンの実質的な大量合成法の開発とそれの包括的な生成機構の解明
- ② フラーレンの化学反応性の探求と新規化合物の合成
- ③ K_3C_{60} と Rb_3C_{60} のような有機超伝導体を始めとする“有機金属的な”材料開発とそれらの理論研究
- ④ 金属内包フラーレンの合成とその精製単離およびその物性研究等を挙げることができる。ここにおいて③をやや少し掘り下げれば、 C_{60} に各種アルカリ金属を種々の組成で添加、層間挿入させることにより超伝導転移温度 (T_c) を20~30Kに上昇させることができたりまた、TDAE (テトラキス(ジメチルアミノ)エチレン) のような強い電子供与性のある物質をフラーレンと作用させて錯塩を形成させると“軟”強磁性体となることも見いだされている^[49]。

さて物性の磁性は固体中に存在する電子の状態によって以下に示した5つにまとめることができる（図-29）。

- (1) 反磁性；固体中の電子は個々の原子核を中心にしてすべてがあらゆる方向に球面上に回転しているため、その結果全体として磁気モーメント (M) $M = 0$ となり電子の運動に基づく磁性は現れない。
- (2) 常磁性；不対電子を持つ物質は通常それがあらゆる方向に向いているが一旦外部から磁場がかけられるとその大きさに従って不対電子の磁気モーメント (M) が配向して磁性を生じる。
- (3) 反強磁性；常磁性の一種で図-29のように物質中でその磁気モーメントが相互に打ち消し合う形で配向しているため磁性を有さず、また外部磁場によっても生じることはない。
- (4) フェリ磁性；常磁性体の一種で強磁性体に類似、磁気モーメントが反平行に配向しているがそのモーメントに差があり強い常磁性を示す。
- (5) 強磁性；物質中に磁気モーメントを揃えた磁区があり、それが磁場で一方向に配向されて強い磁性を示す特徴がある。

物性の磁性は各人の経験からも容易に考えられるように、金属及び金属化合物における強磁性を挙げることができ、事実、磁性研究の多くはそれを中心に為されてきている。しかし

ながらやや別なところに視点を移せば有機物質（有機化合物）の強磁性体の可能性も開けるであろう。

通常有機化合物中の電子は核を中心に回転しているのみであってエネルギー的にも安定な不対電子に基づく磁気モーメントは存在しない。このためその強磁性体を作成することはかなり困難である。しかしながら、実際に有機強磁性体を作成するためには、（I）磁気モーメントを正しく配列すること、（II）エネルギー的に安定な多数の不対電子を持つ化合物（安定なラジカル化合物）を合成すること、であるが現在では、（III）適当なドナーまたはアクセプターと作用させることにより電荷移動錯体を形成しそれにより有機磁性体を探求する方向へと幅広く研究がなされている。

ここで現在研究室（先端室）に布設されている機器（SQUID, ESR等）及び設備を利用してフラーレンに関する有意性のある研究を行うとすると上述した“フラーレンから誘導される有機強磁性体の探求”が一番研究し易い題材ではなかろうか？以下にその具体的な研究方法等について述べてみる。

7.2 実験方法

全体的な方向性として、フラーレンに適当なドナーを用いて電荷移動錯体を形成し有機磁性体の探求を試みる（このような研究は現在、京大、分子研、都立大（いずれも共同研究）においてかなり精力的に行われている）。図-30に本研究に使用できると思われる電子供与性物質（ドナー）を記す。

(1) 電荷移動錯体の合成方法

溶媒中の酸素を完全に除去した適当な有機溶媒（トルエン、ベンゼン、THF等）中にフラーレンを飽和溶解し、これに大過剰の各種ドナーを添加する。得られる粉末沈澱をろ過した後、それを数回洗浄（ドナー可溶性溶媒）する。次いで溶媒を真空中で飛ばし試料を乾燥させる。先端の閉じたパイレックスガラス管中に試料を入れた後、別に口の開いている端をゴム線につないで閉じる。以上の操作は乾燥真空ボックス（Ar, N₂等の不活性雰囲気下）中で行う。閉じたゴム線部分を真空ライン系に接続した後、ガラス管の上部を焼き切り測定サンプルとする。サンプルはSQUID, ESR等を利用して各種の物性検討する。

(2) 物性測定

① SQUID測定

高温（100K程度）から徐々に温度を下げて磁化率を測定する。この際、印加磁場を種々変化させて同様に検討、考察する。磁場を0→50 KG→0→-50 KG→0と変化させて測定し、その磁化曲線について考察する。

② ESR測定

線形、線幅 (ΔH_{pp}) , g 値等について、温度をパラメーターとしてESR測定をし考察する。

※ 以上の実験に関しては溶媒中の酸素の影響を充分に憂慮しなければならない。そのためには使用する溶媒はいずれもナトリウムを用いて蒸留精製した後、真空ポンプと連結して充分に脱気をする必要がある。

前述したように現在、本研究室（先端室）にある測定機器を利用してフーラレンに関する有意性のある研究を進めるとするとこのような研究題目が比較的にやり易い（攻め易い）のではなかろうか？当然のことであるがこのような研究は都立大を始めとしてかなり広範囲に渡って行われているのが実状であり、今後動燃で研究を進めていくとすれば彼らと何か別な観点（測定方法をふまえて）に立ってその方向性を押し進めなければならないと思う。

最後にこの研究の大げさな？未来像について述べると、

- 1) ウラン（または各種放射性物質）などを内包したドーピーボールに有機強磁性体が適用できれば、新規な核燃料の濃縮方法、または再処理方法に応用できるかもしれない？
- 2) フーラレン同士を適当に反応させることによって、物質全体の系に安定なフリーラジカル（スピニが一方向を向いた）が多数存在するような化合物とし、電荷移動錯体とは異なった有機強磁性体へと展開させる。

第8章 フラーレンの反磁性磁化率測定による、 黒鉛結晶子サイズの評価

8.1 はじめに

先端室では現在炭素の新しい同素体として注目を浴びているフラーレンについて、初步的な合成条件の確立（大量合成法の開発）や、それら個々のフラーレンの種類の単離（C₆₀, C₇₀, ……）およびC₆₀とアルカリ金属による超伝導特性、C₆₀の高温高圧特性（HIP処理による）等の研究を行っている。ここで特にC₆₀の高温高圧特性の研究の一貫として先端室に既存する測定機器を用いてその幅広いデーターを得、新たな物性研究を拡張し充実した評価技術の確立が急務となっている。

そこで前述したように、熱間等方圧加圧焼結装置（HIP）によりC₆₀を200MPa, 700°C等の条件で高温高圧処理するとフラーレンは特異的な籠型クラスターの分子形態から一転してアモルファスカーボンへと変化する。このアモルファスカーボンを先端室に既存する磁気的諸特性測定装置（SQUID; 量子磁気干涉計）を利用して、温度を関数としてその反磁性磁化率を測定すると以下の磁気的関係式より、

$$xg (10^{-6} \text{emu} \cdot \text{g}^{-1}) = 0.009025 \times (\text{number of carbon atom}) + 0.4687$$

試料中の黒鉛の結晶子サイズを評価することができる。

各種文献調査により、上述した関係式を利用して活性炭や活性炭素繊維のようなアモルファスカーボン類の反磁性磁化率を測定してその黒鉛結晶子サイズの評価が行われている^[50]。しかしながら現在、フラーレンにより変化したアモルファスカーボンについてのそれは行われていない。そこでこれによりその物性を検討すると“フラーレン類の生成や壊変過程”等の情報が得られる可能性があり、新規な物性研究の1つとしてそれを拡張することができる。

第9章 ESR測定によるLaC₈₂の抽出特性試験

9.1 はじめに

ランタンフラーレン (LaC₈₂) を含有した煤の 1, 2, 4-トリクロロベンゼン (TCB) による溶媒抽出特性に関する実験を行った。

9.2 実 験

金属内包フラーレン LaC₈₂は既報の方法により合成した。(酸化ランタン／グラファイト) 電極を用いてコンタクト・アーク放電法 (ヘリウム圧 : 50Torr, 電流 : 250A) により製造した煤を 500mℓ のナス型フラスコに入れ 1, 2, 4-トリクロロベンゼン (TCB) を注入した。これを約 12hr 還流、抽出した (reflux extract) のち、濾過して回収した煤をソックスレー管を用いて 1, 2, 4-トリクロロベンゼン (TCB) により再び約 12hr. 抽出 (soxhlet extract) した。次いで濾過、回収した煤を 4 カ月間空気中に放置した後、同様なリフラックス抽出した。これらろ液のそれぞれについて電子スピン共鳴測定装置 (ESR) により測定した。引き続いで 1, 2, 4-トリクロロベンゼン (TCB) を用いた、LaC₈₂の抽出条件による特性の詳細を検討するために以下の実験を行った。

先と同様な条件で (酸化ランタン／グラファイト) 電極を用いてコンタクト・アーク放電法により LaC₈₂を含有した煤を調整した。これを 1, 2, 4-トリクロロベンゼン (TCB) により 2 日間リフラックス抽出した後、濾過し回収した煤を再び 2 日間リフラックス抽出した。このように煤製造後 2 日おきに 10 日間 (sample : I ~ V) まで同様なリフラックス抽出を行い得られたろ液のそれぞれについて電子スピン共鳴測定装置 (ESR) により測定した。なお抽出 2 回目以降 (II ~ V) の sample についてはいずれも濃縮したものを測定した。

更にランタンフラーレン (LaC₈₂)、2 種類の異性体について、予備的な “安定性” 試験を行ってみた。実験方法は合成石英の ESR 管に入れた LaC₈₂ を、1 つは試料管の口を開けて sample を空気中に開放して、もう 1 つは真空減圧し試料管を密閉して、50°C の温度で一定時間 (~ 2 日間) 熱処理したのち電子スピン共鳴装置 (ESR) により測定した。

9.3 結果および考察

リフラックスまたはソックスレー抽出、4 カ月間空気中に放置した煤のリフラックス抽出により得られた ESR スペクトルをそれぞれ図-31 に示す。いずれもランタン ($I = 7/2$) に起因した等価な 8 本のシグナルを確認することができた。メインに現れるシグナルの他にそれよりも若干弱い強度のシグナルも見受けられる。これについては数々の文献^[51, 52] によ

り論じられているが本研究では仮に LaC_{82} の2種類の異性体として、メインに観察されるものを異性体A、他を異性体Bとして以下に話を進める。

図-31のそれぞれのESRスペクトルより求めた相対異性体存在比(B/A)を図-32に示す。いずれの場合も $(B/A) = 0.14 \sim 0.34$ の範囲で幅広く変化している。この原因については抽出条件(リフラックス、ソックスレー)の違いなどによる色々な要因が考えられるが、我々はこれを LaC_{82} 、2種類の異性体の溶解度または LaC_{82} (A, B)の煤からの解離度の差に起因するものと仮定して先に記述したような LaC_{82} を含有した煤の1, 2, 4-トリクロロベンゼン(TCB)による2日おき10日間(I～V)までの連続的なリフラックス抽出実験を行った。

図-33にリフラックス抽出日数によるESRスペクトルの変化を示す。これよりいずれの場合も LaC_{82} 、2種類のスペクトルを観察することができ煤製造後10日後(~240hr.)まで安定的に抽出できることを確認した。特にIV, Vに矢印で示したピークは LaC_{82} 以外に起因するものであり現在のところその詳細については不明であるが抽出後の濾過の経時変化にともなって減少する傾向にある(I～VいずれのESRスペクトルに含まれている)。

リフラックス抽出日数によるESRスペクトル(図-3; I～V)により求めた相対異性体存在比(B/A)を図-34に示す。最初の結果(図-2)とは大きく異なり、いずれもほぼ一定の値を示した。これより図-2における相対異性体存在比(B/A)の変化は当初仮定した LaC_{82} (A, B)の異性体の溶解度に差に起因していないことを確認した(抽出日数～1日間までに溶解度の変化が現れるのか?)。

更にランタンフラーレン(LaC_{82})、2種類の異性体について行った予備的な“安定性”試験の結果を図-35, 36に示す。これより50°Cで空気中に曝気、密閉したsampleの LaC_{82} (A, B)はいずれも試験期間中(~2日)ほとんど変化が無く“安定”であった。この傾向は幾つかの文献^[5, 1]により報告されている事実(異性体BはAよりも特に空気中不安定)と大きく異なっており、その原因については LaC_{82} が存在している溶媒の影響が大きく関与しているらしい→ LaC_{82} (A, B)は1, 2, 4-トリクロロベンゼン(TCB)中で安定的に存在できる。

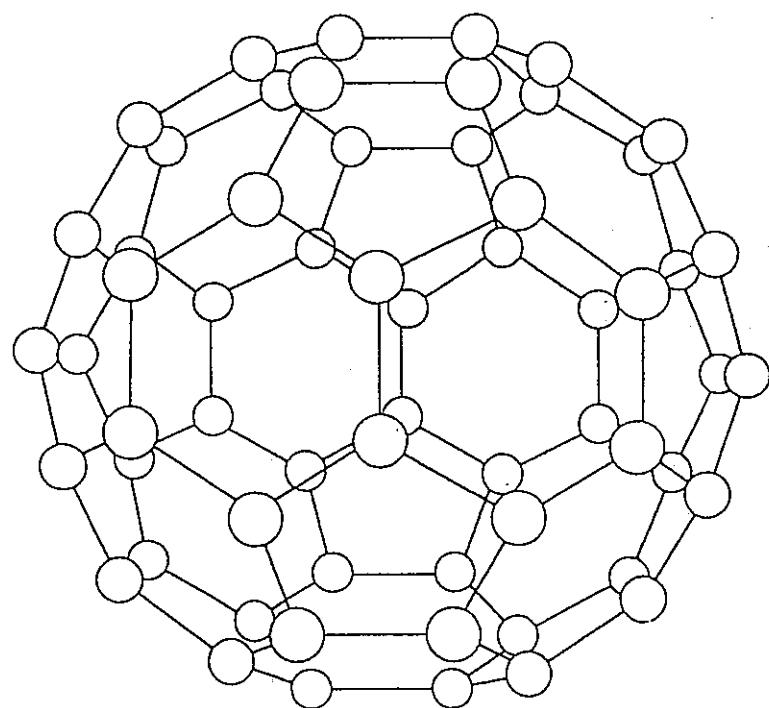
9.4 まとめ

- LaC_{82} を含有した煤を1, 2, 4-トリクロロベンゼン(TCB)により2日おきに10日間までリフラックスすると、相対異性体存在比(B/A)はほぼ一定の割合になる。
- 空気中に開放または密閉した LaC_{82} (A, B)は50°Cの熱処理後においても変化が無く“安定”であった→試験期間(~2日)。

参考文献

- [1] H.W.Kroto, et al., Nature, 318, 162 (1985)
- [2] W.Kraetschmer, Chem. Phys. Lett., 170, 167 (1990)
- [3] W.Kraetschmer, Nature, 347, 354 (1990)
- [4] A.F.Hebard, Nature, 350, 600 (1991)
- [5] 鯉沼秀臣, 化学と工業, 第45巻, 第1号 (1992)
- [6] Marco A Ciufoline, 現代化学, 12 (1992)
- [7] 永島英夫, 化学, 46巻, 12号 (1992)
- [8] R.E.Haufler, et al, J.Phys. Chem., 94, 8634 (1991)
- [9] Y.Saito, et al., J.Appl. Phys. 30A, 2857 (1991)
- [10] J.M.Hawkins, et al., J.Chem. Soc., Chem. Commun. (1991)
in press
- [11] Y.Chai, et al., J.Phys. Chem., 95, 7564 (1991)
- [12] W.Kraetschmer, Chem. Phys. Lett., 170, 167 (1990)
- [13] F.Diederich, et al., Science, 252, 548 (1991)
- [14] K.Kikuchi, et al., Chem. Lett., in press
- [15] A.F.Hebard, Nature, 350, 600 (1991)
- [16] 鯉沼秀臣, 化学と工業, 第45巻, 第1号 (1992)
- [17] Y.Achiba, Symposium on C₆₀, 6 Sep. 1991 Tokyo Japan
- [18] R.E.Haufler, et al, J.Phys. Chem., 94, 8634 (1991)
- [19] R.E.Haufler, et al, J.Phys. Chem., 94, 8634 (1991)
- [20] Y.Chai, et al., J.Phys. Chem., 95, 7564 (1991)
- [21] T.Guo, et al., J.Phys. Chem., 95, 4948 (1991)
- [22] H.W.Kroto, et al., Nature, 318, 162 (1985)
- [23] W.Kraetschmer, et al., Nature, 347, 354 (1990)
- [24] J.E.Fischer, et al., Science, 252, 1288 (1991)
- [25] J.E.Fischer, et al., Prys. Rev. Lett., 66, 2911 (1991)
- [26] Y.Achiba, Symposium on C₆₀, 6 Sep. 1991 Tokyo Japan
- [27] R.E.Fleming, et al., Prys. Rev B., 44, 888 (1991)
- [28] A.F.Hebard, Nature, 350, 600 (1991)
- [29] M.J.Rosseinsky, et al., Prys. Rev Lett., 66, 2830 (1991)

- [30] F.Diederich, et al., *Science*, 252, 1154 (1991)
- [31] C.C.Chen, et al., *Science*, 253, 886 (1991)
- [32] Y.Achiba, *Symposium on C₆₀*, 6 Sep. 1991 Tokyo Japan
- [33] Y.Maruyama, et al., M2S-HTSC² Kanazawa (1991)
- [34] A.F.Hebard, *Nature*, 350, 600 (1991)
- [35] R.M.Fleming, et al., *Nature*, 352, 701 (1991)
- [36] Zhu Q., et al., *Science*, 254, 1154 (1991)
- [37] W.Kraetschmer, et al., *Nature*, 347, 354 (1990)
- [38] M.Kobayasi, et al., *J.Appl. Phys.* 31, 1054 (1992)
- [39] G.Sparn, et al., *Science*, 252, 1829 (1991)
- [40] A.F.Hebard, *Nature*, 350, 600 (1991)
- [41] M.J.Rosseinsky, et al., *Prys. Rev Lett.*, 66, 2830 (1991)
- [42] W.Kraetschmer, et al., *Nature*, 347, 354 (1990)
- [43] H.S.Chen, et al., *J. Phys. Chem.*, 96, 1016 (1992)
- [44] M.N.Regueiro, et al., *Nature*, 335, 237 (1992)
- [45] J.E.Fischer, et al., 252, 1288 (1991)
- [46] M.N.Regueiro, et al., *Nature*, 335, 237 (1992)
- [47] S.J.Duclos, et al., *Nature*, 351, 380 (1991)
- [48] P.M.Allemand, et al., *Science*, 253, 301 (1991)
- [49] T.Suzuki, et al., *Carbon*, 26, 743 (1988)
- [50] T.Suzuki, et al., *J.Colloid Interface Sci.*, 138, 590 (1990)
- [51] Shizo Suzuki et al., *J. Phys. Chem.*, 1992.96.7159-7161
- [52] Shinji Bandow et al., *J. Phys. Chem.*, 1992.96.9609-9612



直 径 7.1 Å

最近接分子間距離 10.02 Å

fcc構造格子定数 14.2 Å

図-1 カーボンクラスター₆₀

表-1 C₆₀のおもな性質

性質(物理量)	測定値など	性質(物理量)	測定値など
●分子量	720.66	●酸化電位($E_{1/2}$ vs NHE), ガラス状炭素電極, CH ₂ Cl ₂ , [(n-Bu) ₄ N]BF ₄ , >1.5 V	
●質量数	720	●還元電位($E_{1/2}$ vs SCE), 白金電極, CH ₂ Cl ₂ , [(n-Bu) ₄ N]BF ₄ , -0.44, -0.82, -1.25, -1.72(V)	
●分子構造	切頂二十面体(ム), 直径 ~7.1 Å 2個の六員環に共有されたC-C結合 1.391 Å 五員環を形成しているC-C結合 1.455 Å	●結晶構造	単純立方晶系(249 K以下) $Pa3$, $Z=4$, $a=14.041\text{ \AA}$ (5 K) 面心立方晶系(249 K以上) $Fm3$, $Z=4$, $a=14.17\pm0.01\text{ \AA}$ (300 K) 隣接分子の中心間距離 ~10.0 Å 多形の可能性あり
● ¹³ C NMRスペクトル(C ₆ D ₆ 溶液)	$\delta=143.27\text{ ppm}$	●密 度	1.729 g/cm ³ (5 K, 計算値) 1.682 g/cm ³ (300 K, 計算値)
●赤外吸収スペクトル(KBrペレット)/cm ⁻¹	527.4, 576.4, 1182.4, 1428.5	●圧縮率(0~20 GPa) (5.5±0.5)×10 ⁻³ GPa ⁻¹	
●赤外発光スペクトル(気相, 850±100°C)/cm ⁻¹	527.1, 570.3, 1169.1, 1406.9	●融 点	>700°C
●ラマンスペクトル(薄膜)/cm ⁻¹	273(s), 437(m), 496(s), 710(m), 774(m), 1099(w), 1250(w), 1428(m), 1470(vs), 1575(m)	●転移熱(249 K)	~4.83 kJ/mol
●可視紫外スペクトル(ヘキサン溶液, かっこ内はlog ε)/nm	211(5.17), 227(sh, 4.91), 256(5.24), 328(4.71), 390(3.52), 403(3.48), 492(sh, 2.72), 540(2.85), 568(2.78), 590(2.86), 598(2.87), 620(2.60)	●昇華熱	9.58±0.31 kJ/mol
●蛍光スペクトル(トルエン溶液, 室温)/nm 観測されず (薄膜, 20 K) 706.7(main), 787.4, 877(sh)		●電気伝導度(室温) <10 ⁻⁶ S cm ⁻¹	
●三重項エネルギー(トルエン溶液)	1.56±0.03 eV (8.60±0.14 kJ/mol)	●モル磁化率	-(260±20)×10 ⁻⁶ emu/mol
●イオン化ポテンシャル	7.61±0.02 eV	●超伝導性塩の	K ₃ C ₆₀ (19.28)/K ₂ RbC ₆₀ (21.8)/Rb ₂ KC ₆₀
●電子親和力	2.65±0.02 eV	転移温度 T_c /K	(24.4, 26.4)/Rb ₂ C ₆₀ (29.4)/Rb ₂ CsC ₆₀ (31.3)/Cs ₂ RbC ₆₀ (33)

*キュリー温度: 冷却していくとき常磁性体が強磁性体に変化する温度。TDAE はテトラキス(ジメチルアミノ)エチレンを表す。

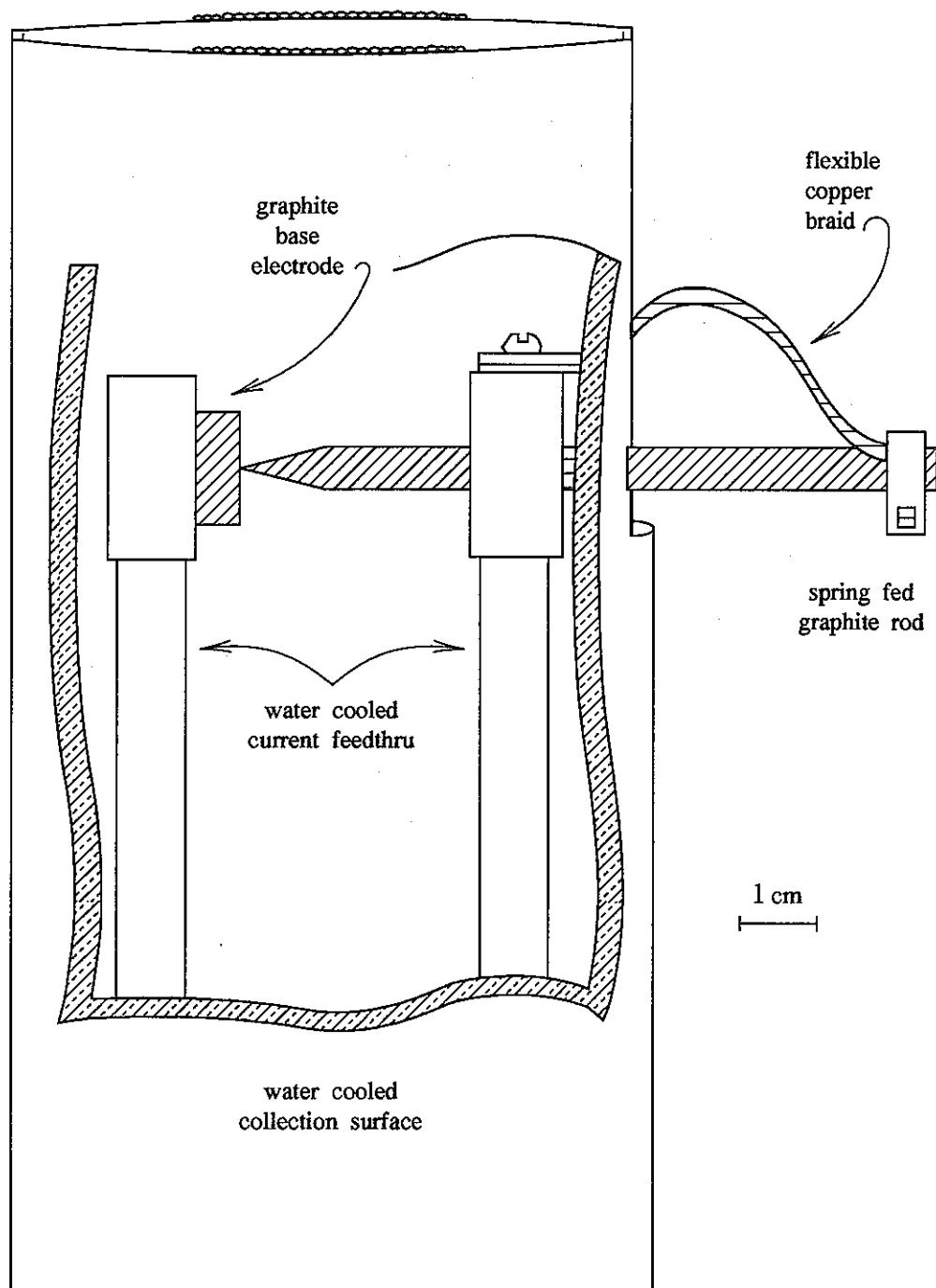


図-2 コンタクトアーク法の装置外観

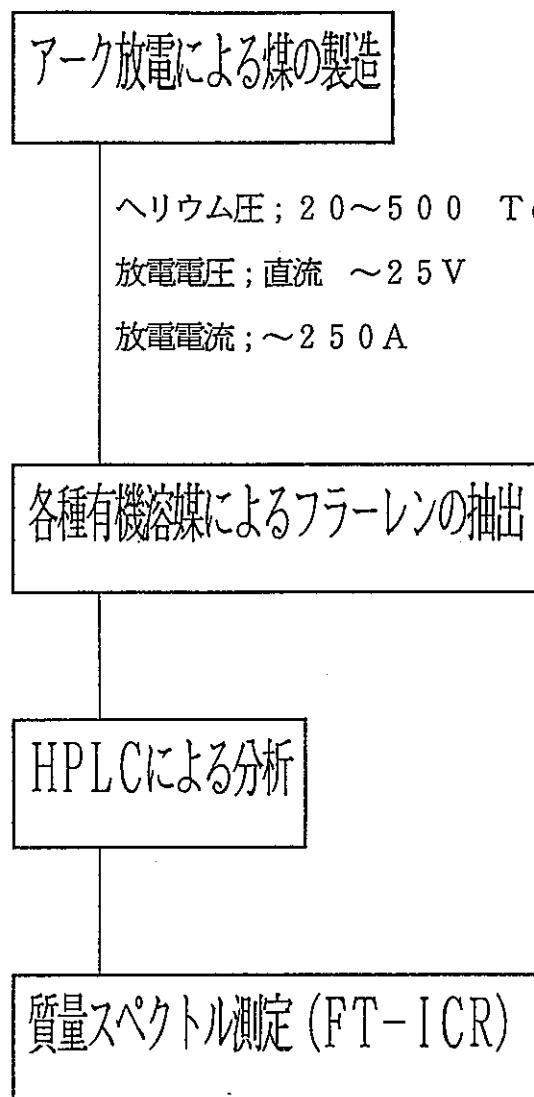


図-3 実験の概要

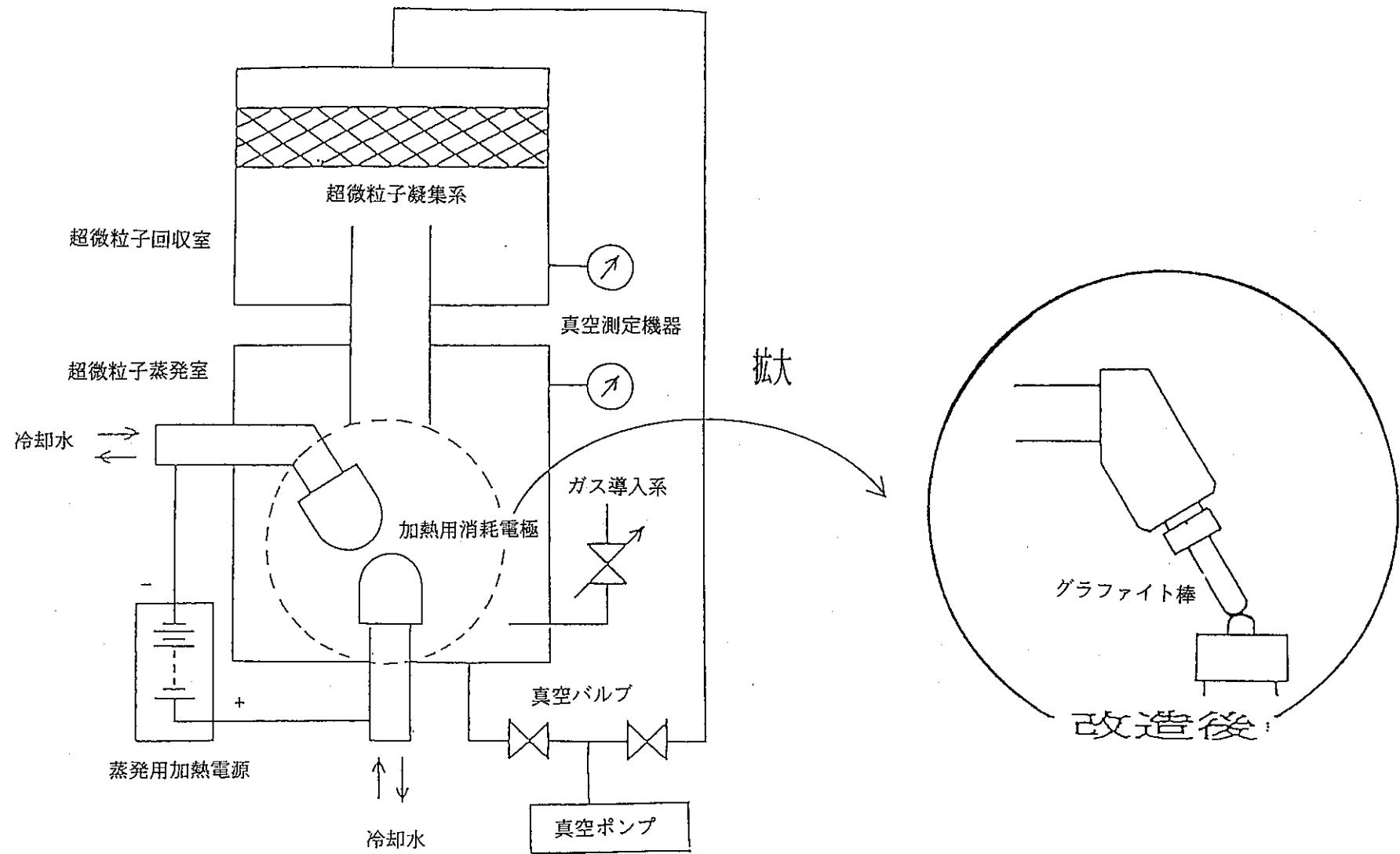


図-4 超微粒子製造装置

表-2 フラーレンの組成(%) のヘリウム圧依存性と
製法の異なるフラーレンの組成分析結果

フラー レン	He圧 (torr)	アーク加熱			R.H.	MER
		50	100	150		
C ₆₀		83.5	80.0	81.0	78.8	90.0
C ₇₀		19.5	15.8	14.9	19.7	8.9
C ₇₆		0.6	0.8	0.7	0.3	0.2
C ₇₈		0.8	1.1	1.1	0.3	0.3
C ₈₄		0.9	1.3	1.1	0.7	0.2
C ₇₀ O		0.2	0.3	0.2	0.1	0.2
?C ₉₆		0.1	0.1	0.1	—	—
?C ₉₈		0.2	0.3	0.3	0.1	0.1

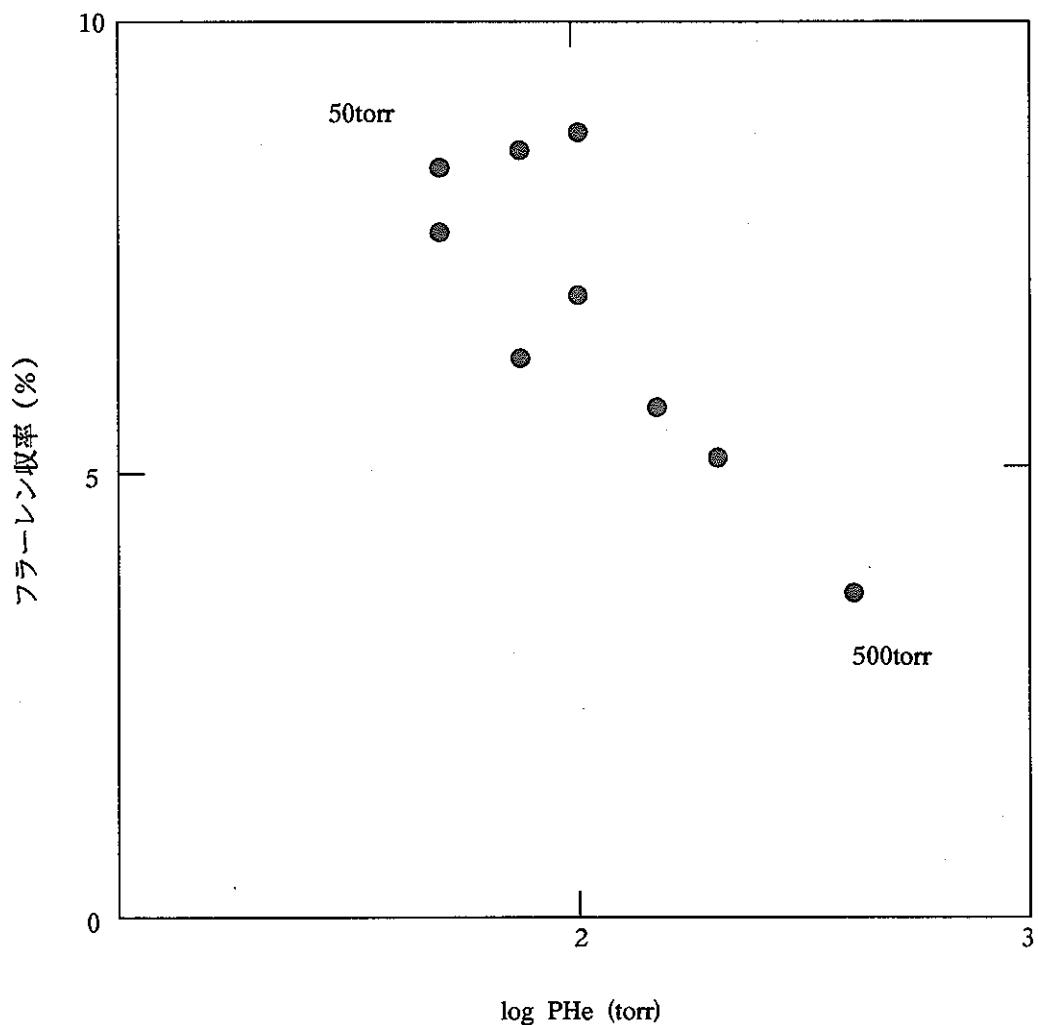


図-5 フラーレン収率のヘリウム圧依存性

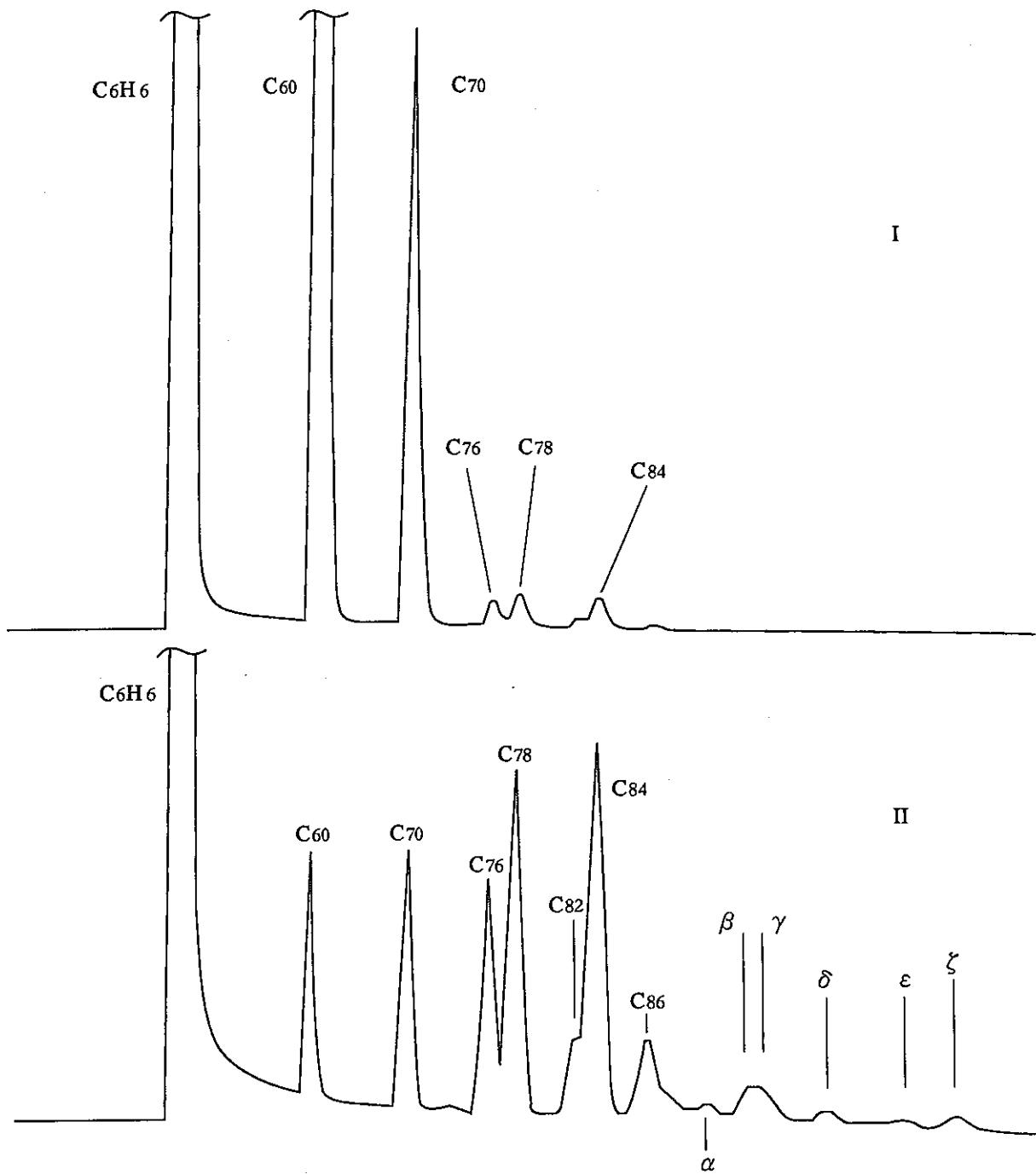


図-6 フラーレン(100Torr)のHPLC分析結果

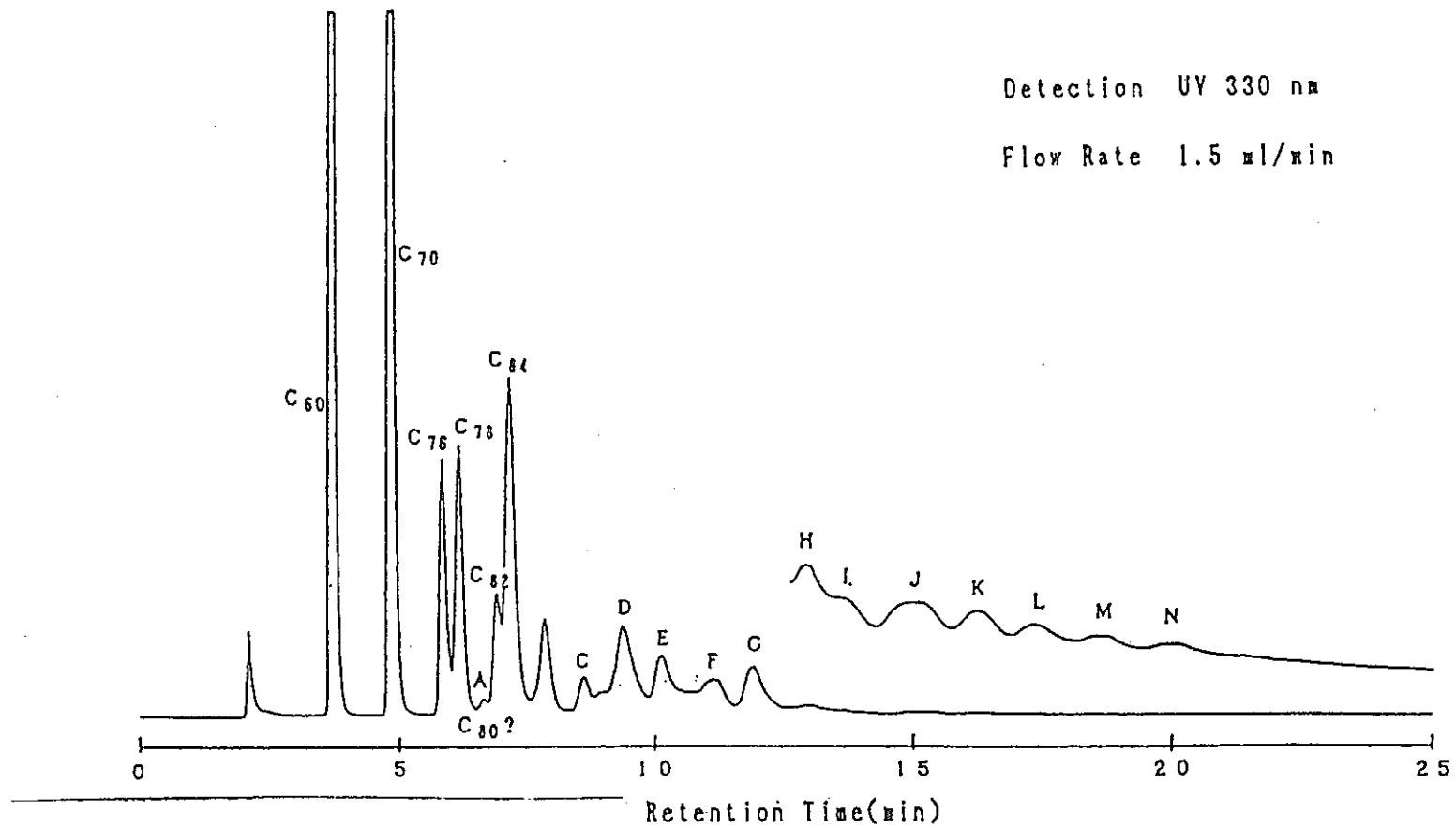


図-7 二硫化炭素抽出のHPLC分析結果

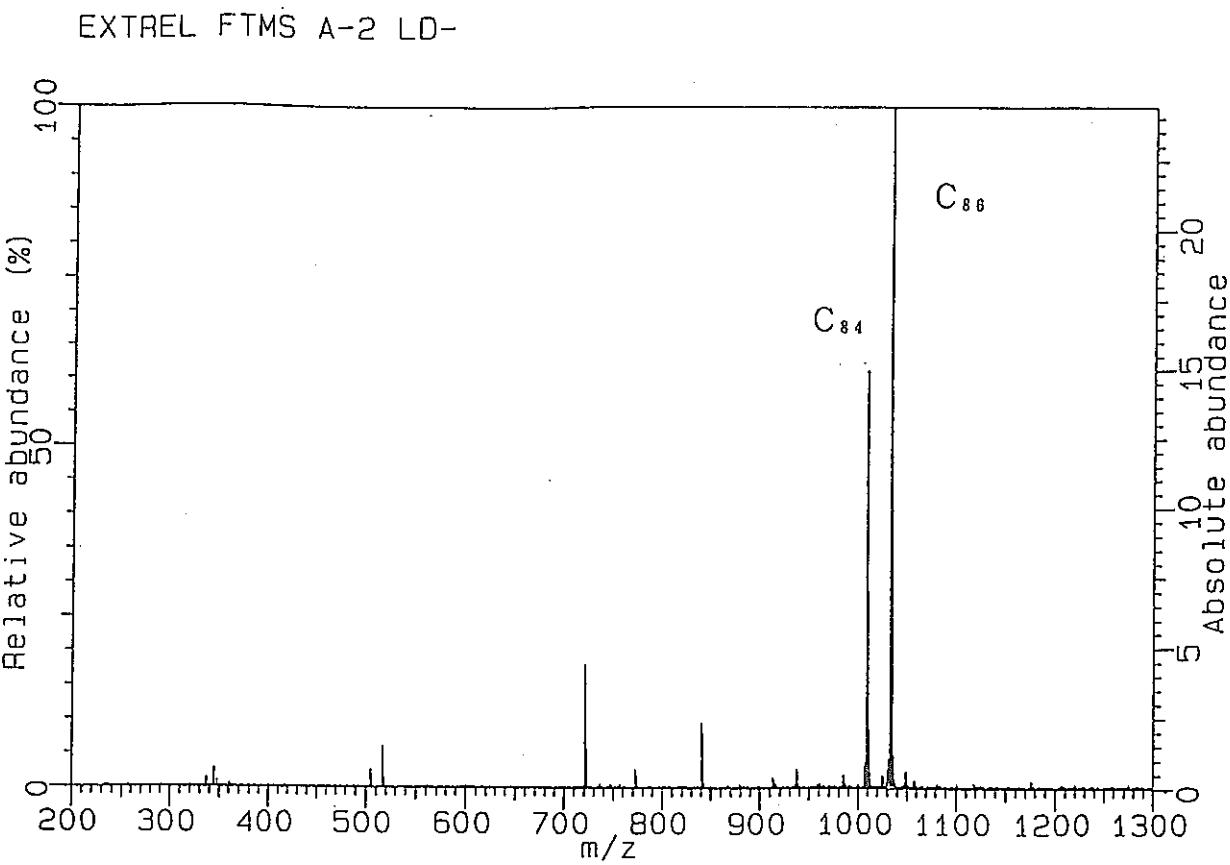


図-8 C₈₆質量スペクトル測定結果

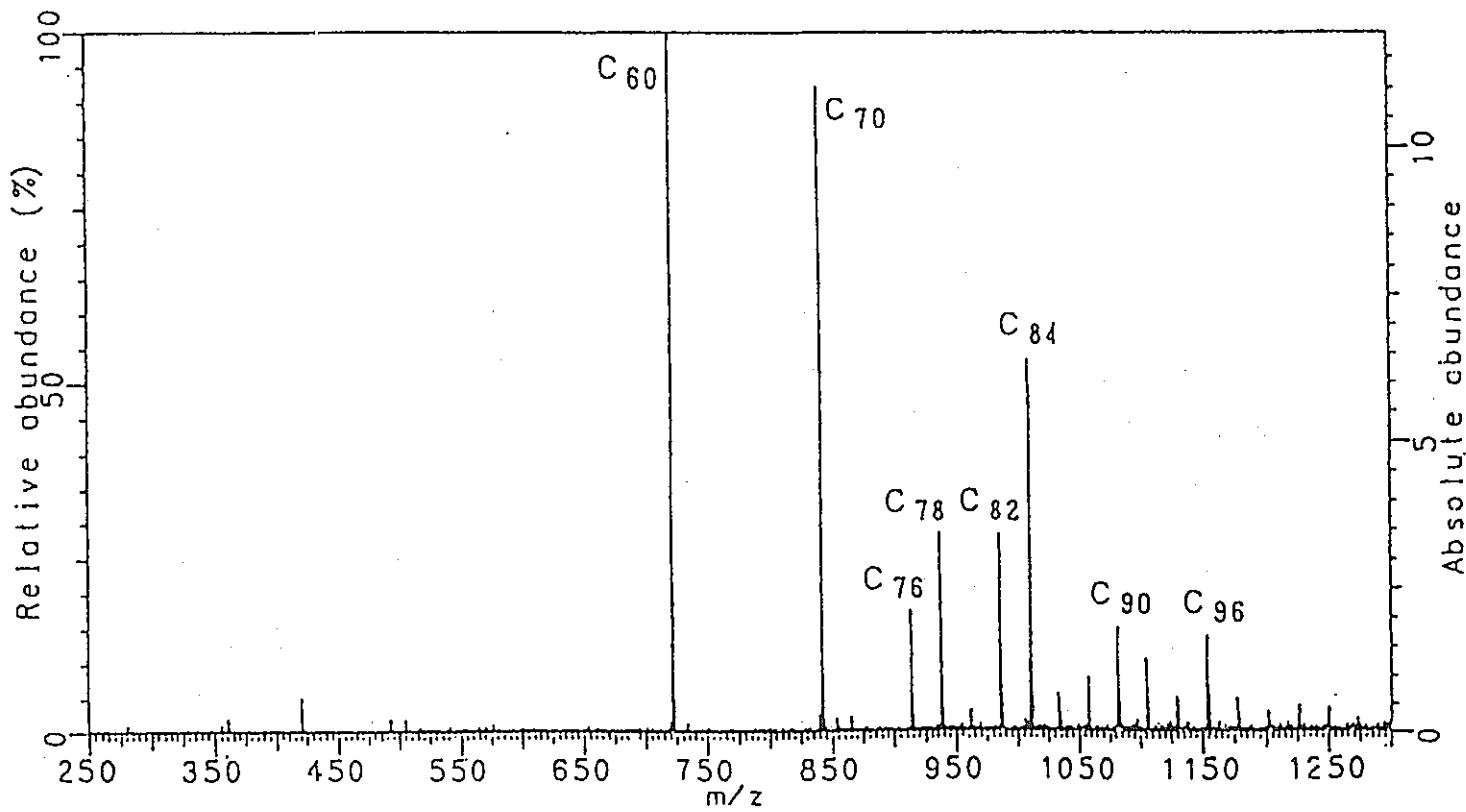


図-9 二硫化炭素抽出の質量スペクトル測定結果

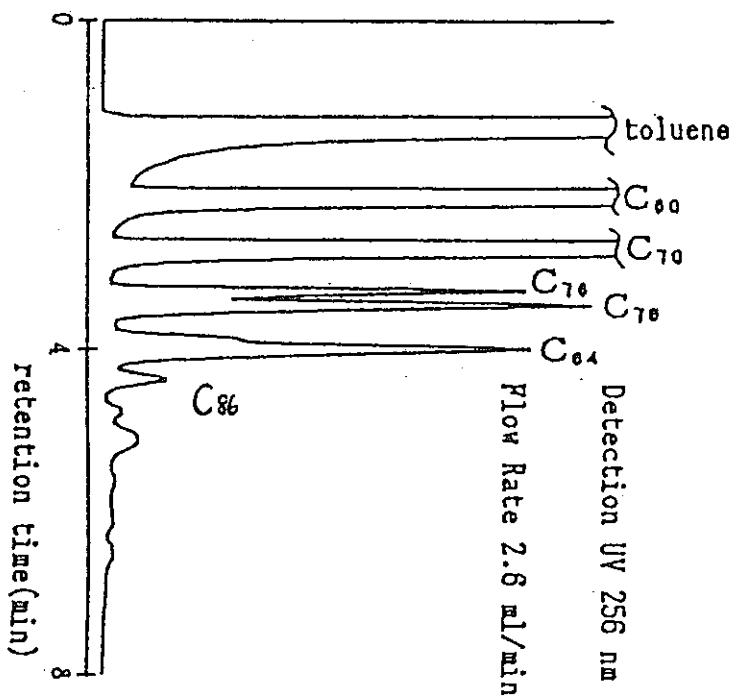


図-10 トルエン抽出によるHPLC分析結果

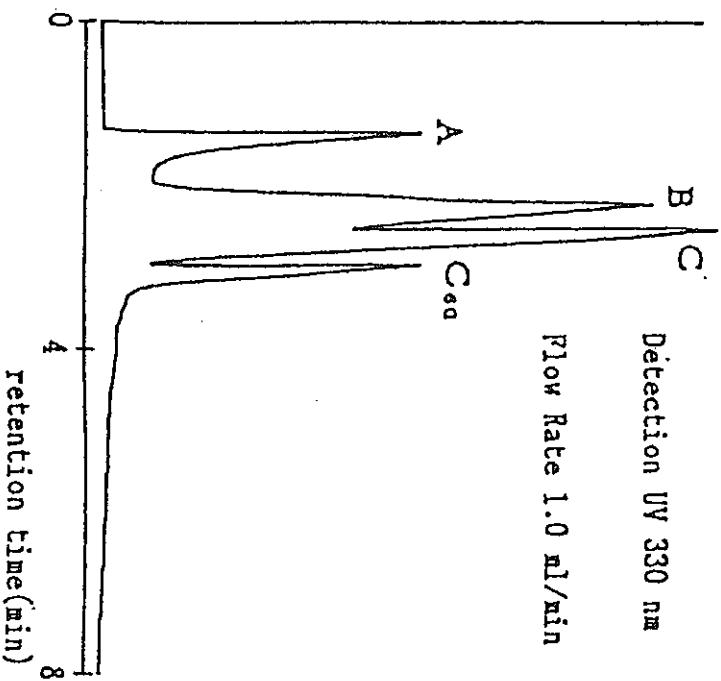
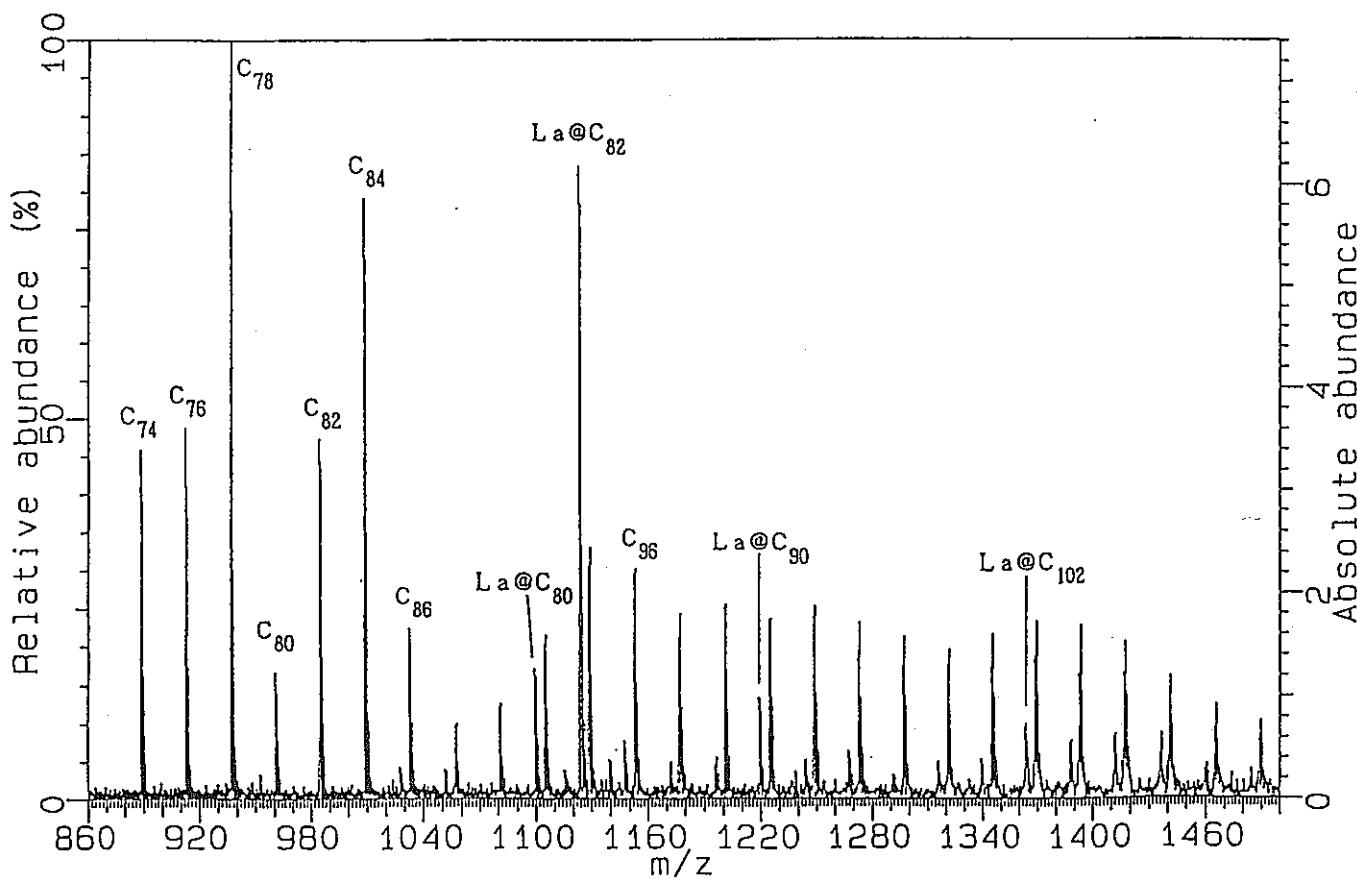


図-11 ピリジン抽出によるHPLC分析結果

図-12 $\text{La}@\text{C}_{82}$ 質量スペクトル測定結果

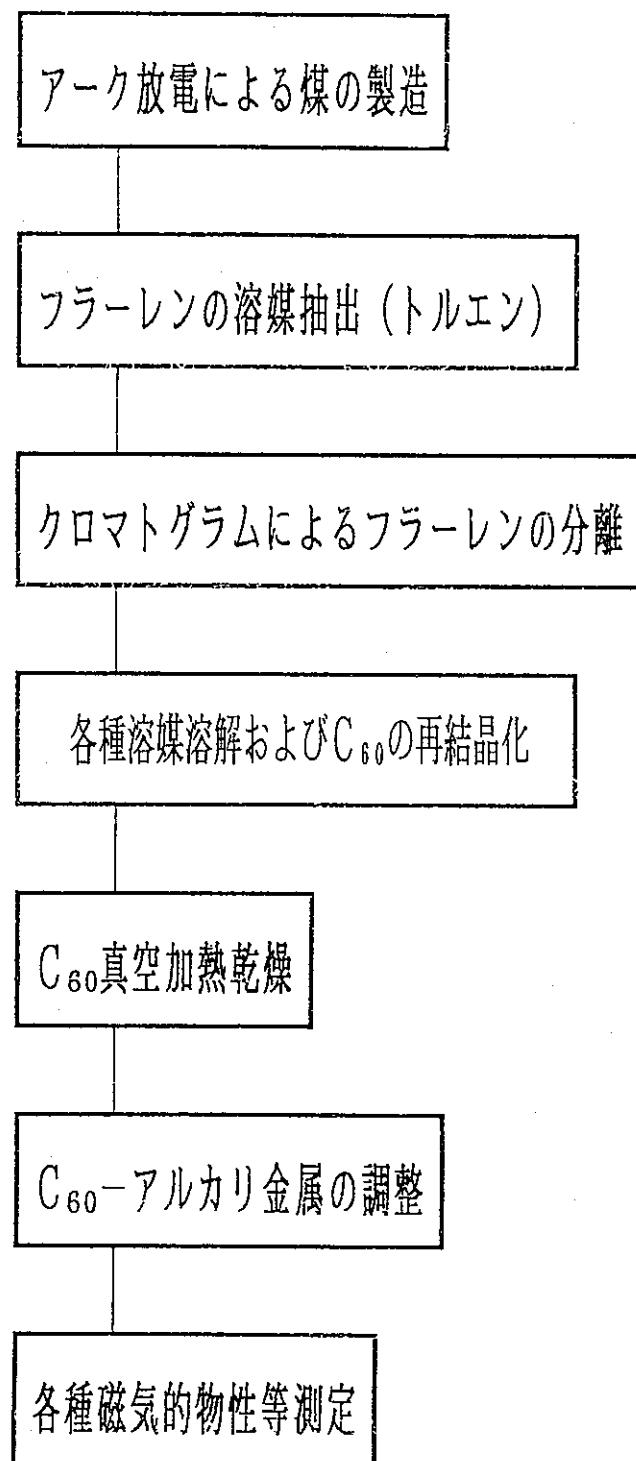


図-13 実験の概要

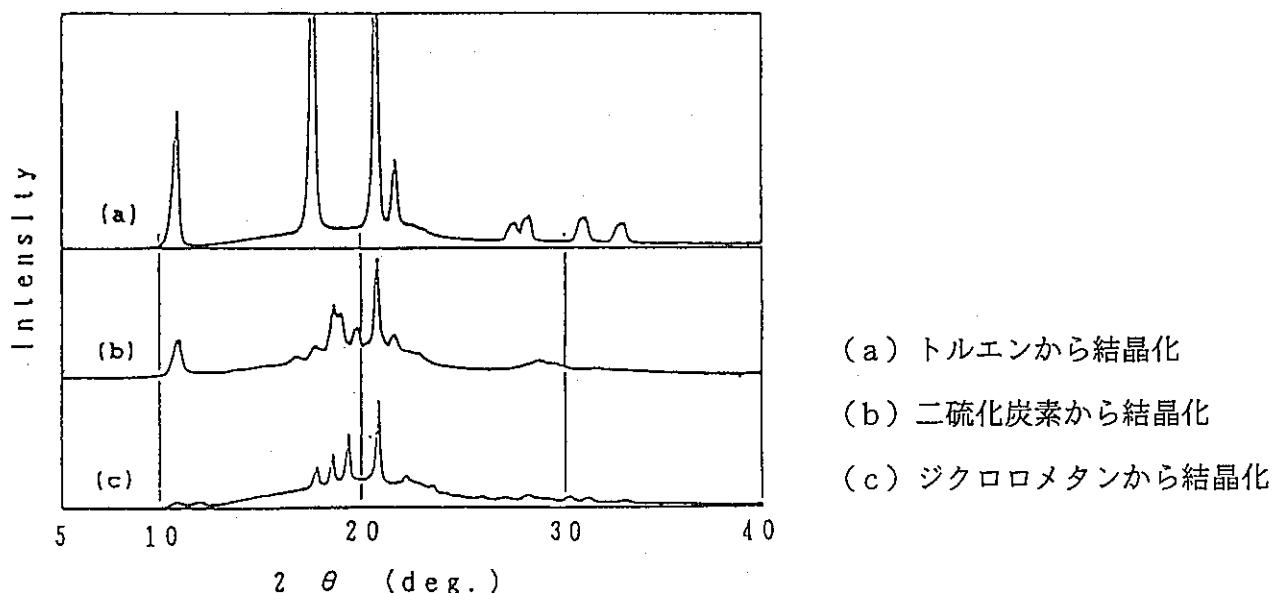


図-14 トルエン, 二硫化炭素, ジクロロメタン抽出により結晶化させた
 C_{60} のX線回折プロファイル

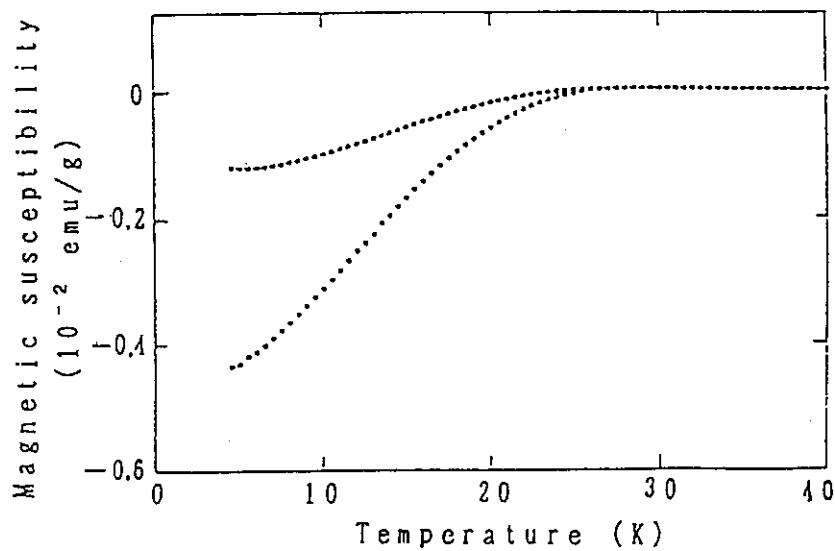


図-15 400°C, 15hr熱処理した Rb_3C_{60} (ジクロロメタン) の
 磁化率温度依存曲線

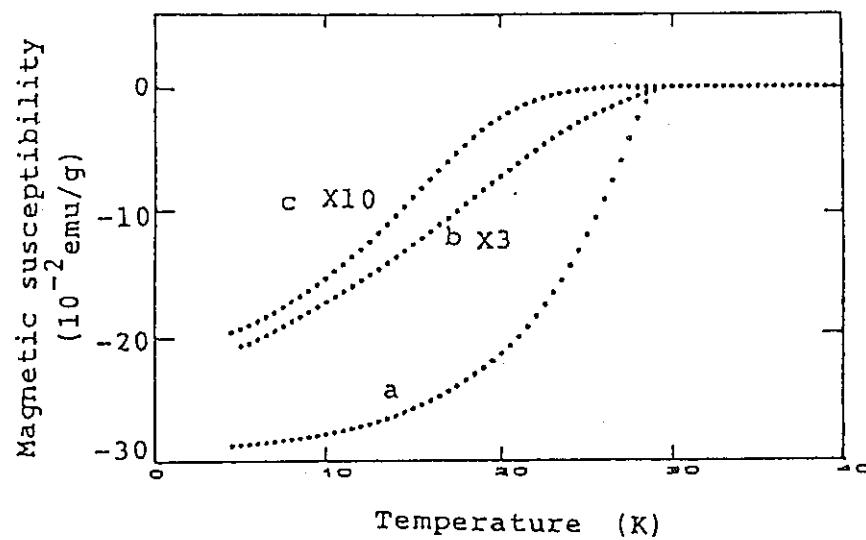


図-16 Rb_3C_60 の磁化率温度依存曲線
a : トルエン b : 二硫化炭素 c : ジクロロメタン

表-3 各種溶媒から再結晶した
 C_60 -アルカリ金属の超伝導転移温度 (K)

type of solid C_60	K_3C_60	Rb_3C_60
C_60 grown in toluene	19 K	30 K
C_60 grown in CS_2	18.5 K	30 K
C_60 grown in CH_2Cl_2	17.5 K	27.5 K

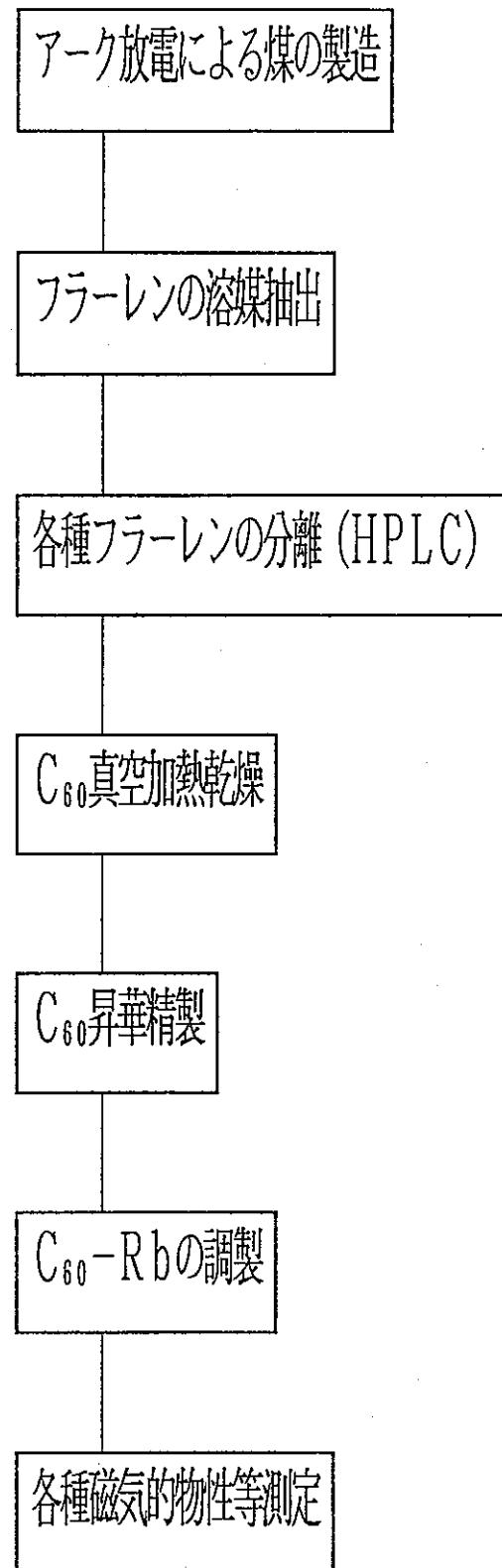
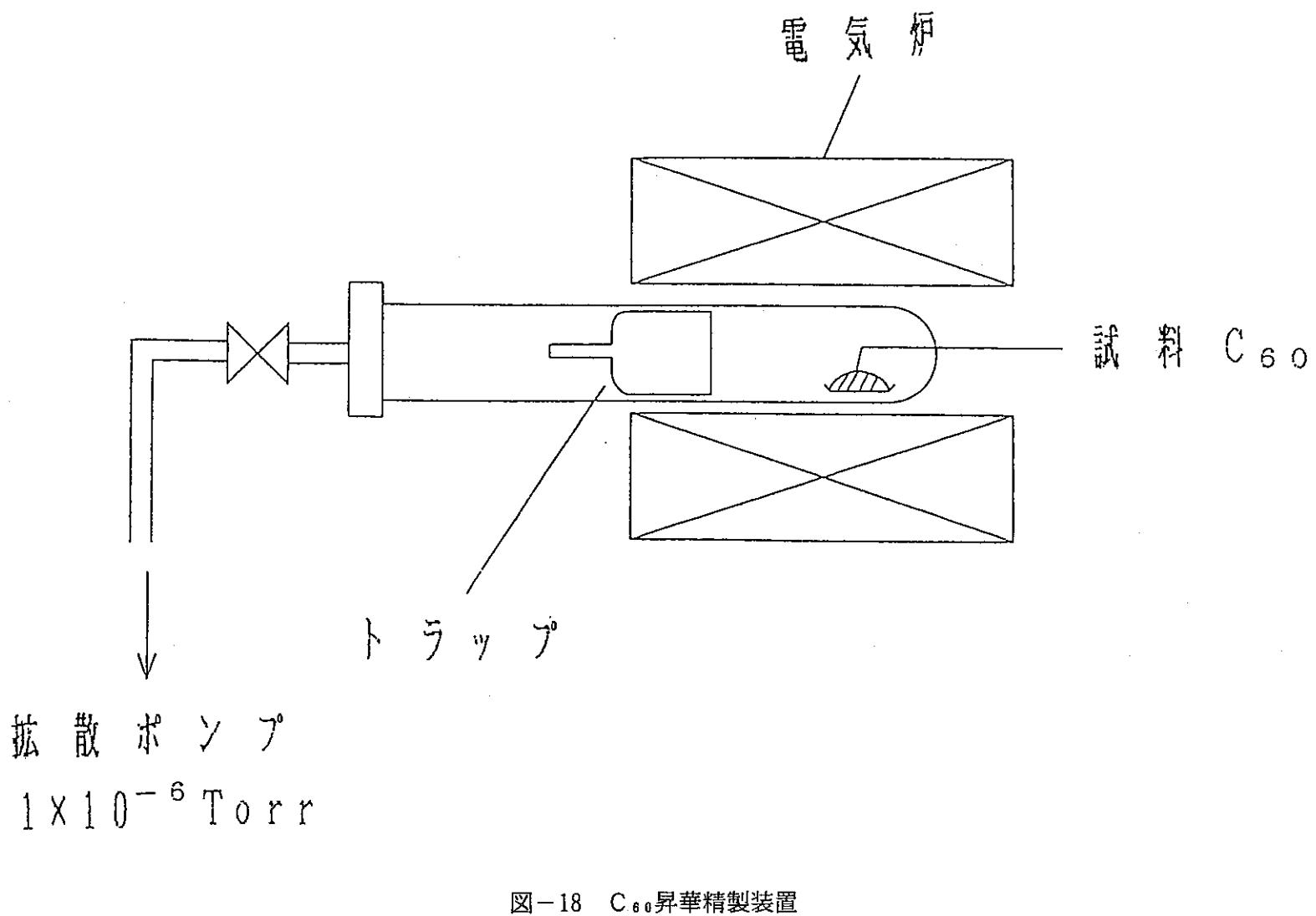


図-17 実験の概要



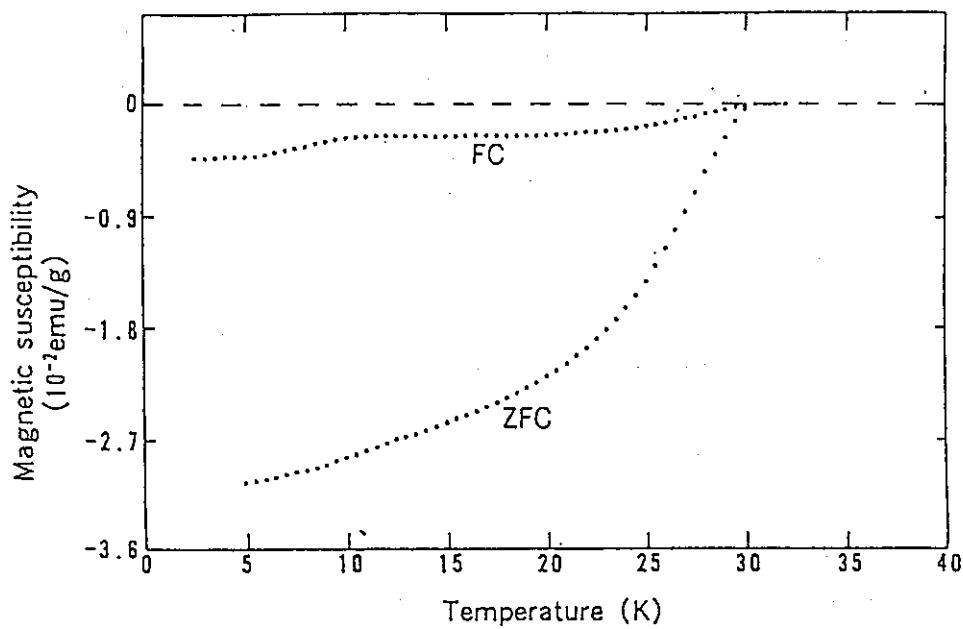


図-19 Rb_6C_{60} 磁化率温度依存曲線

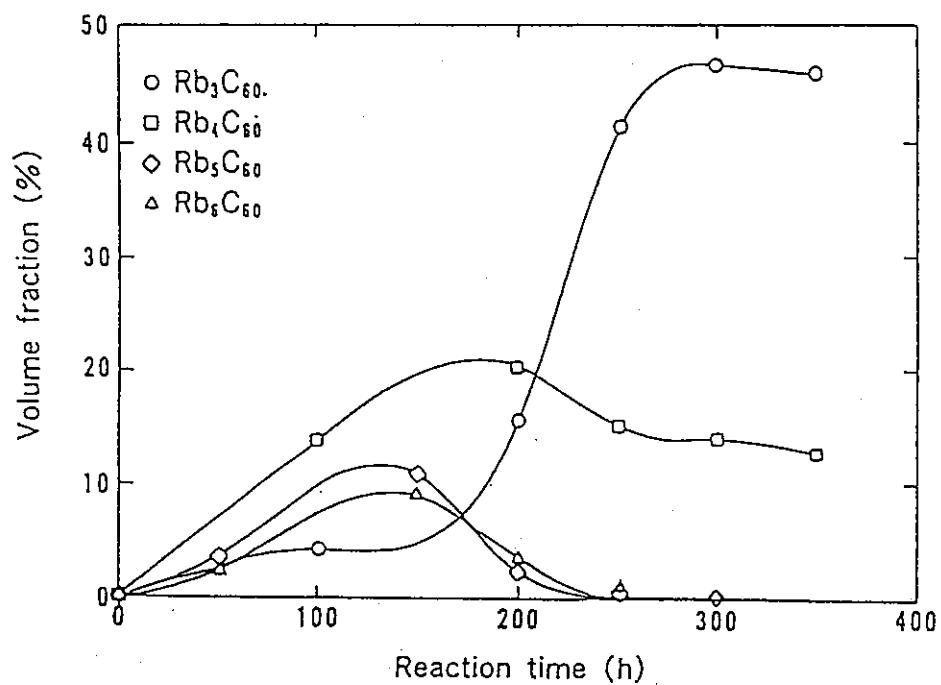


図-20 400°Cで熱処理した反応時間に伴う
 Rb_xC_{60} ($X = 3, 4, 5, 6$) の磁化率温度依存曲線

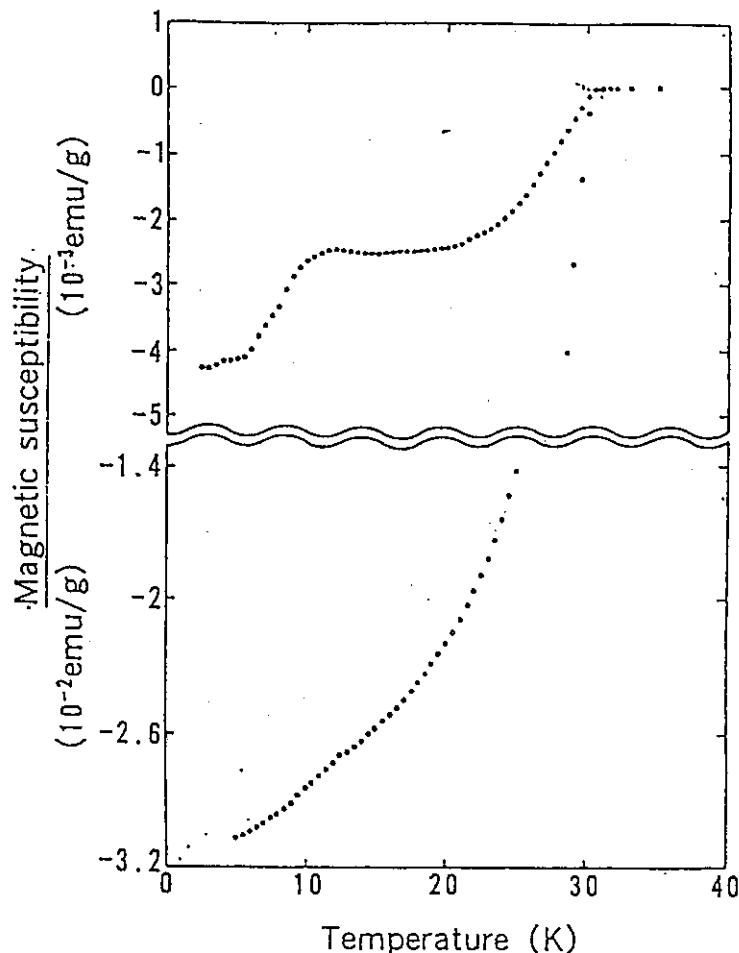


図-21 400°C, 200hr熱処理した
Rb₆C₆₀磁化率温度依存曲線（拡大図）

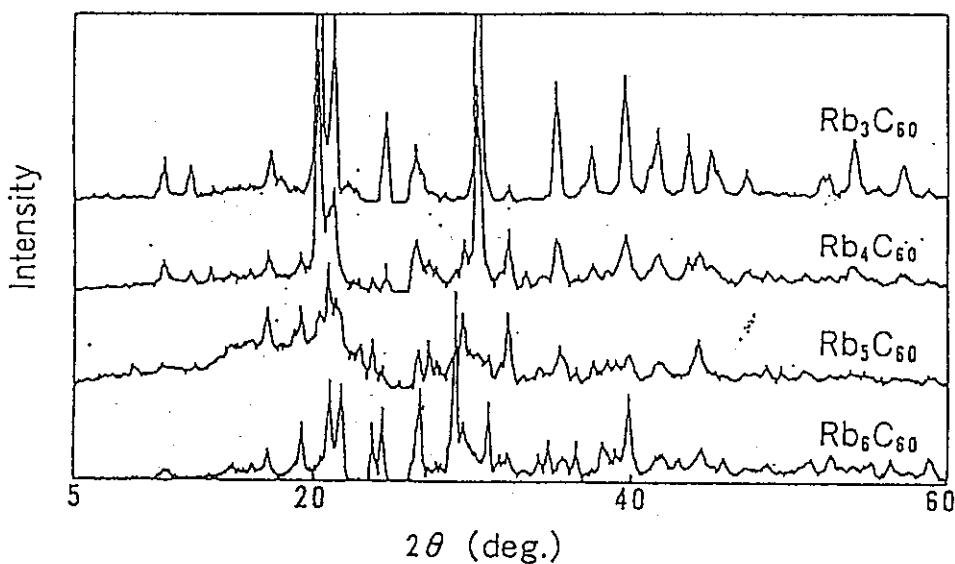


図-22 400°Cで熱処理した
Rb_xC₆₀ (X = 3, 4, 5, 6) のX線回折プロファイル

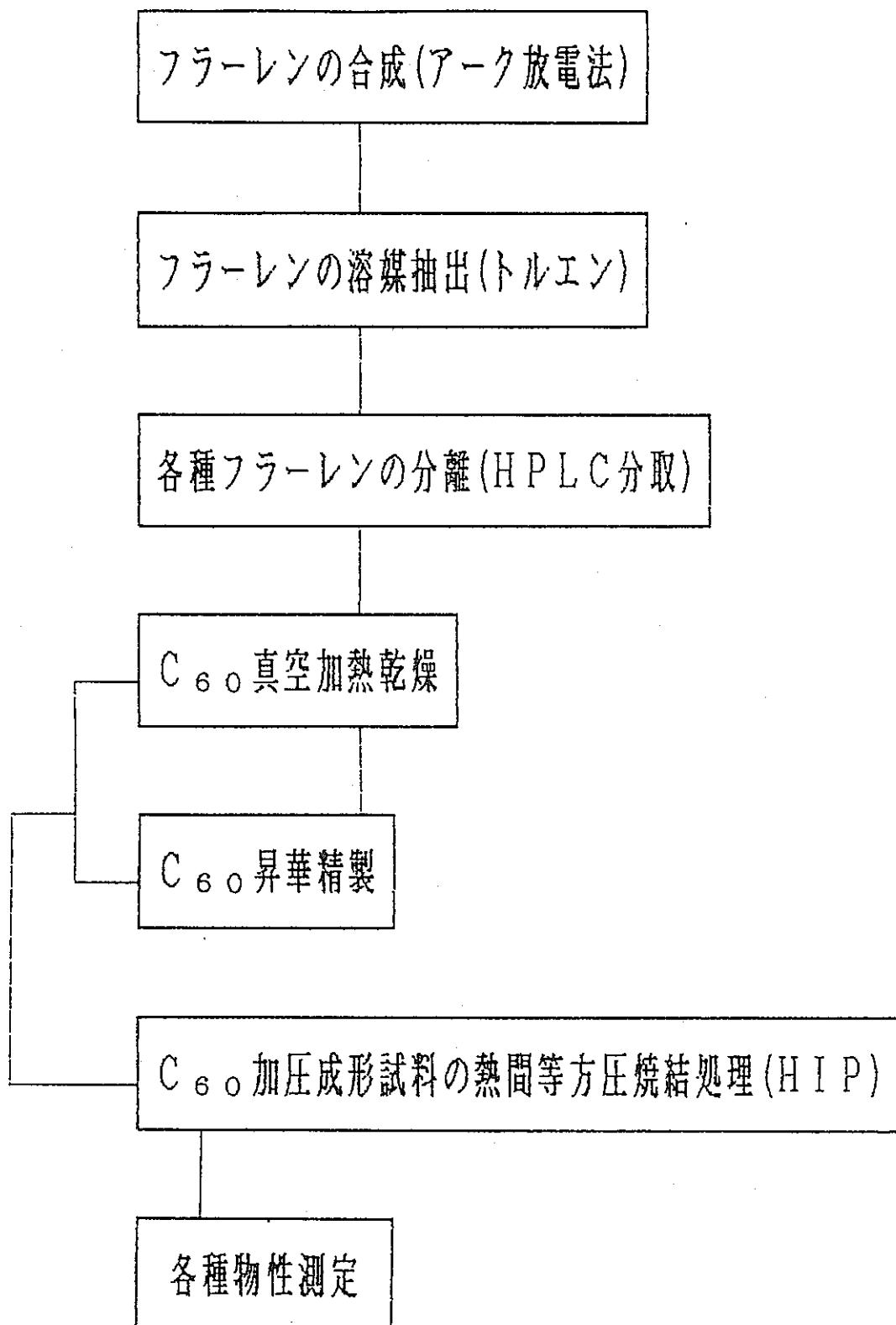
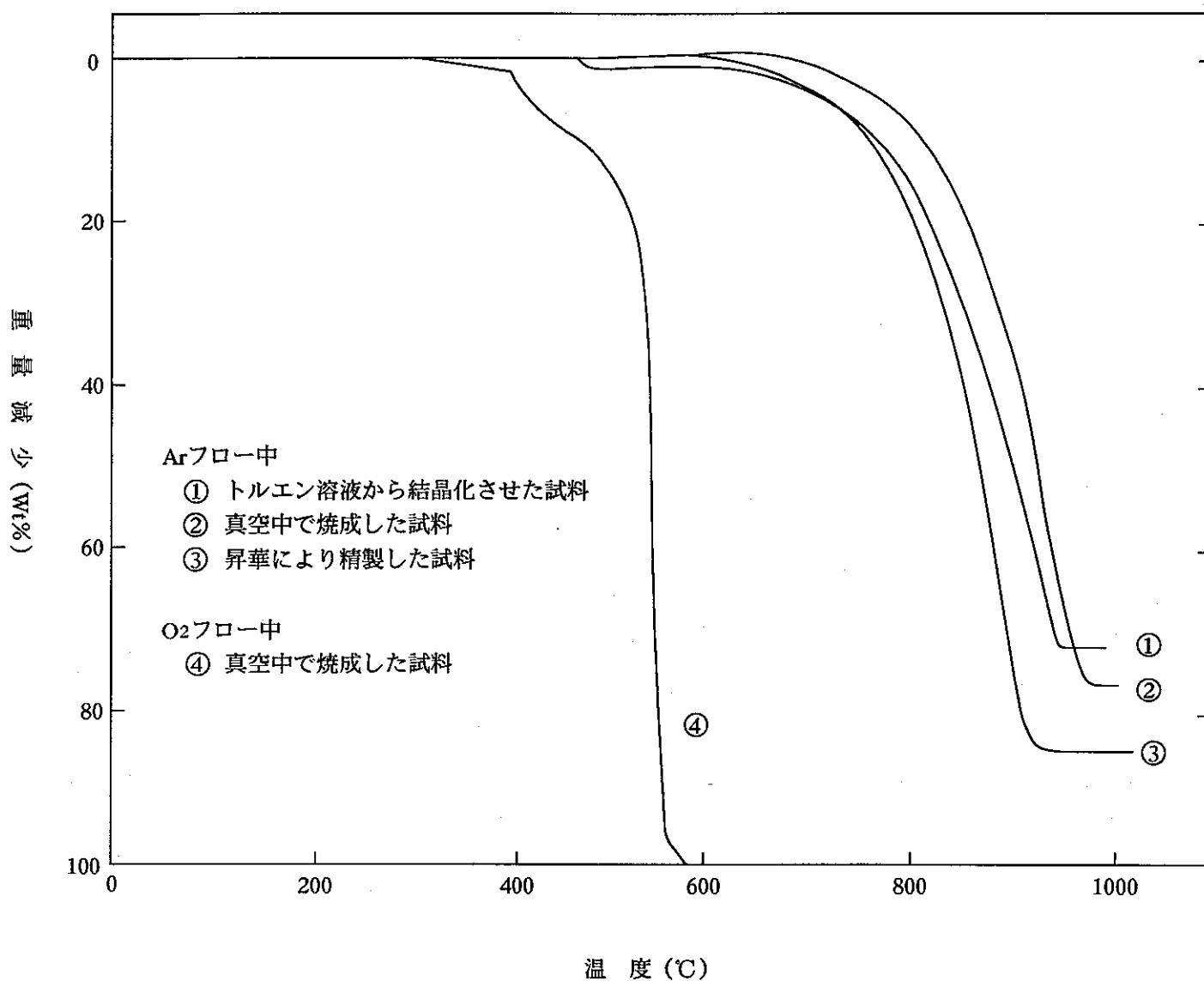


図-23 実験の概要

図-24 C₆₀のTG曲線

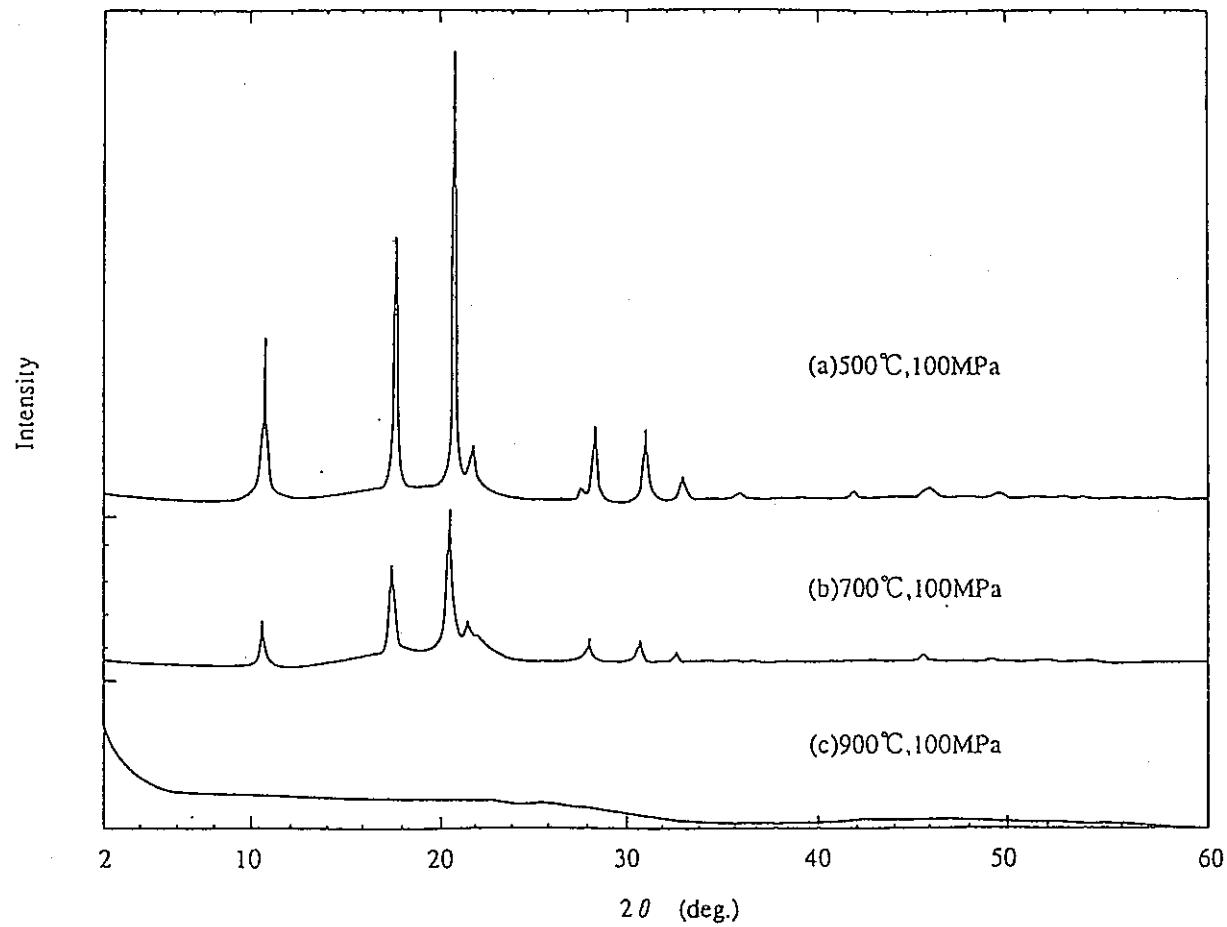


図-25 H I P 处理した C₆₀ の X 線回折プロファイル

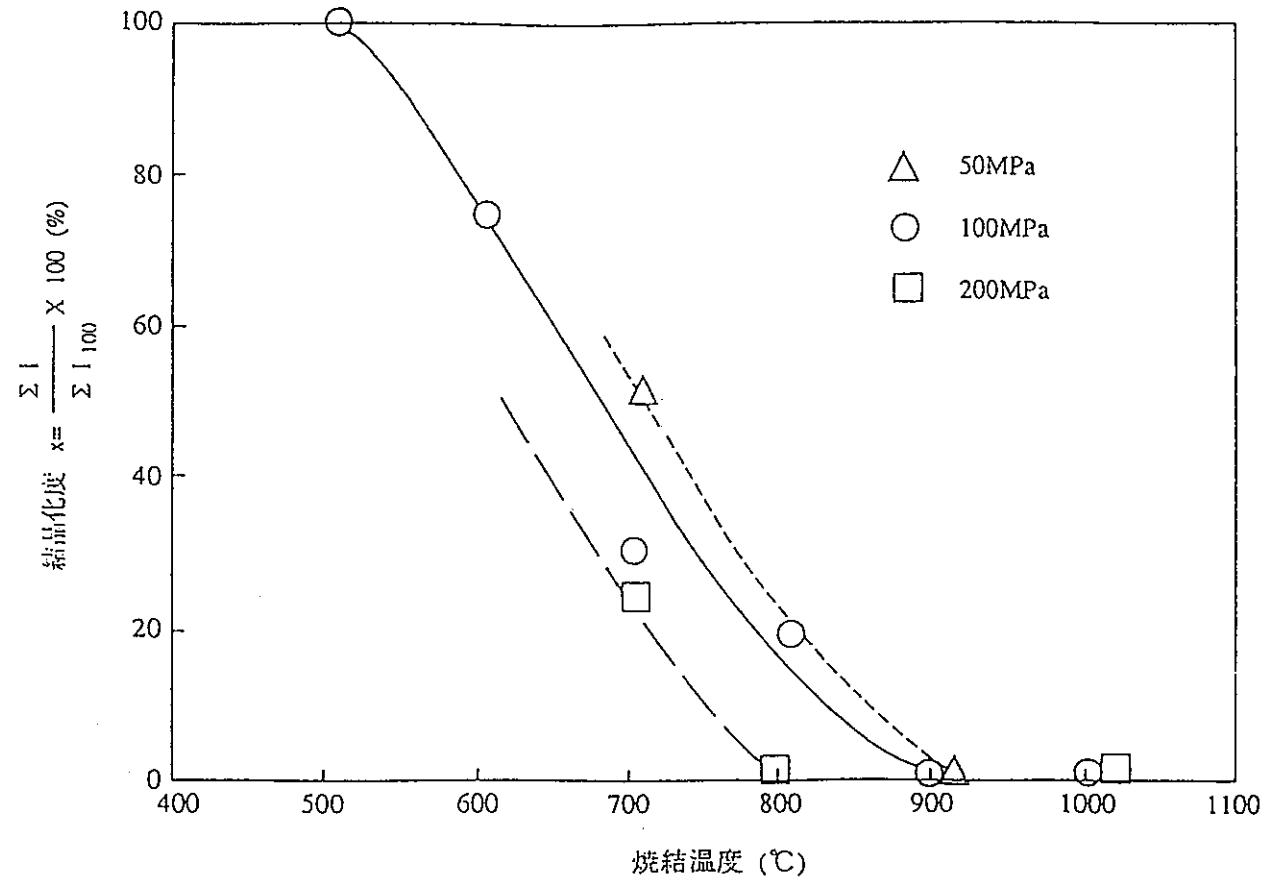


図-26 結晶化度の圧力焼結温度の依存性

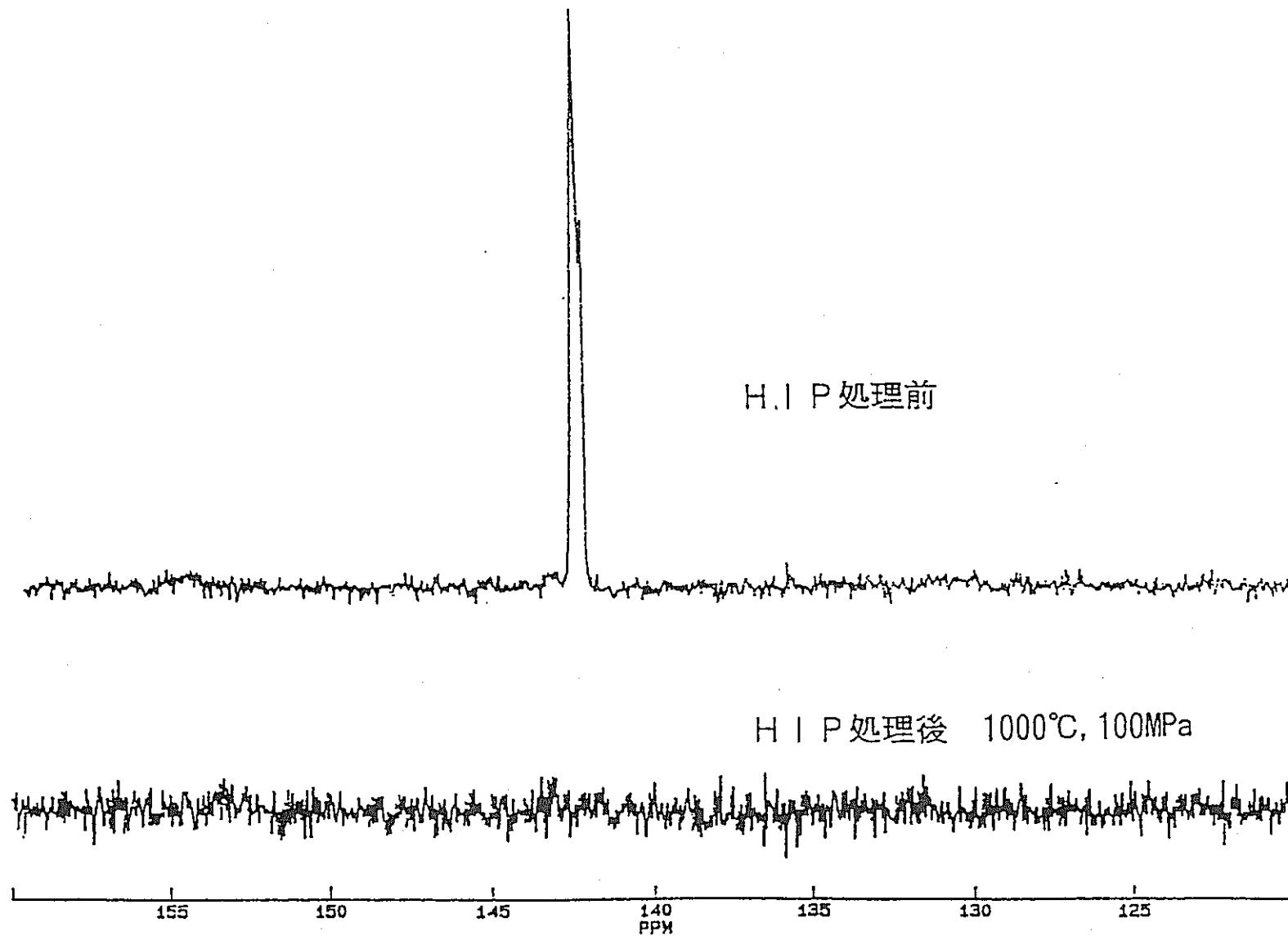
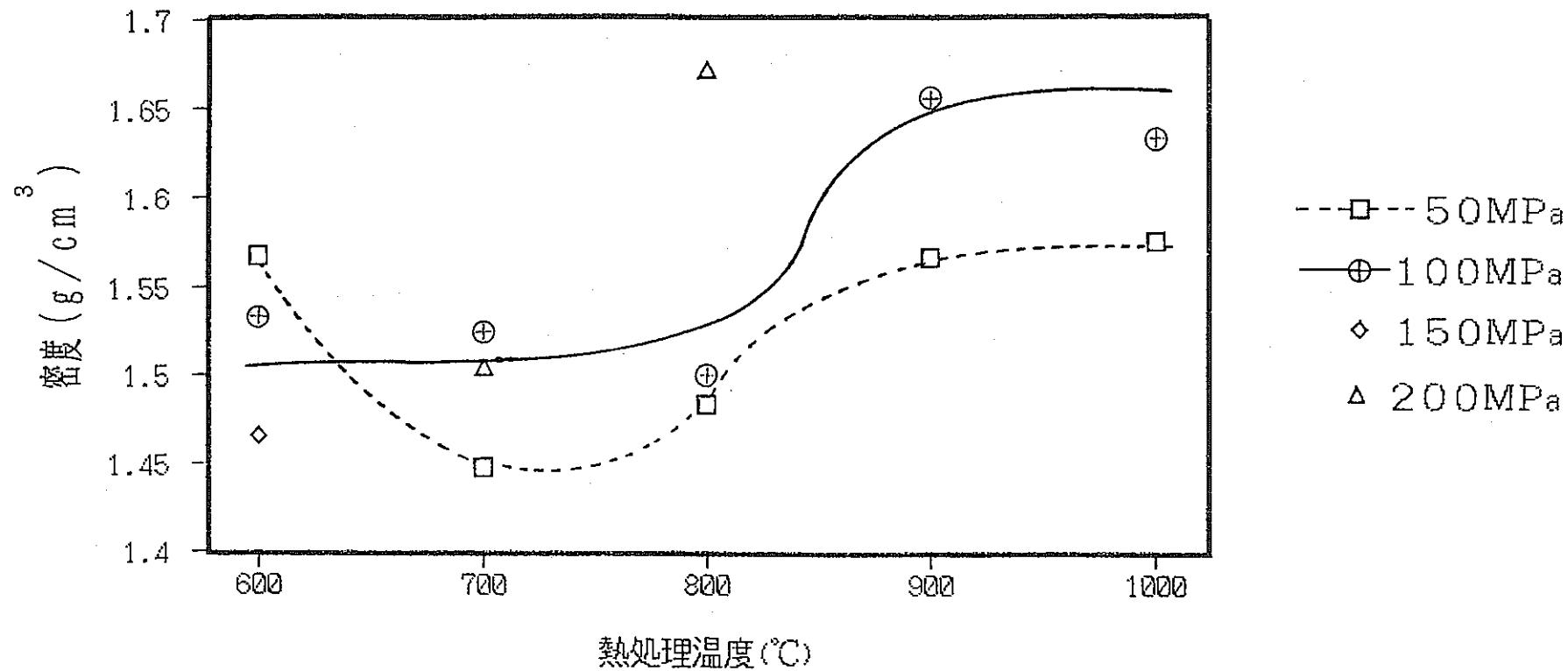


図-27 H I P処理前後のC₆₀のNMRスペクトル

図-28 $\text{C}_{60}\text{H}_1\text{P}$ 处理後の密度の変化

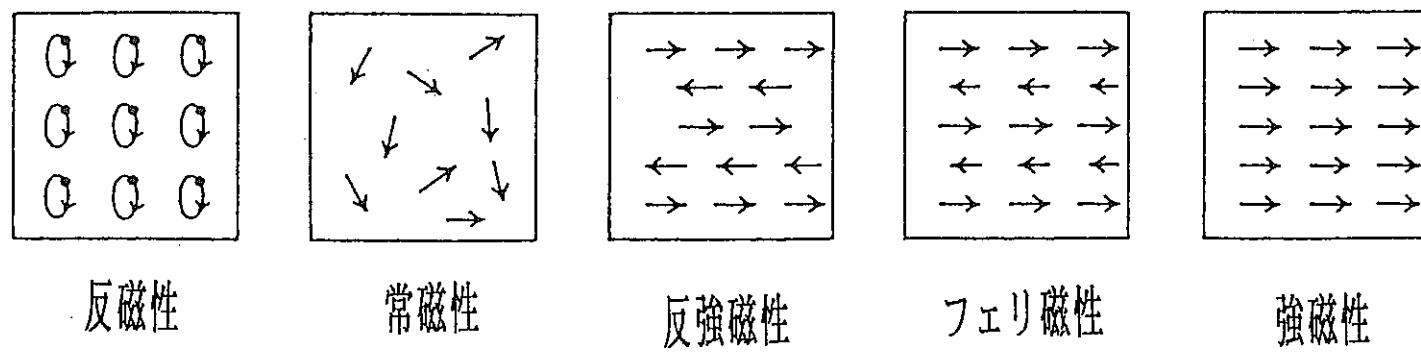


図-29 模式的に描いた磁性の種類

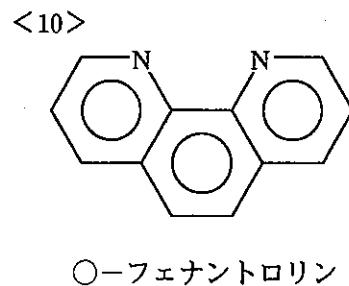
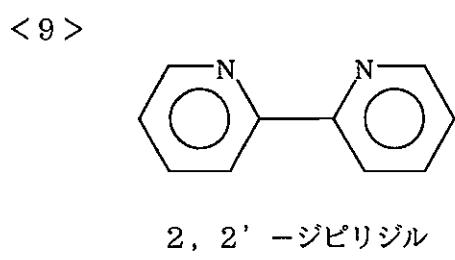
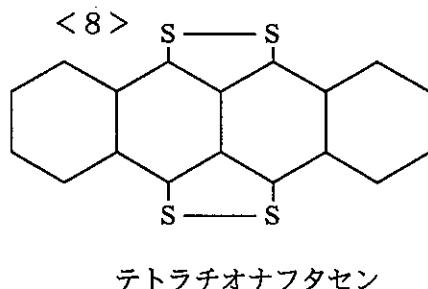
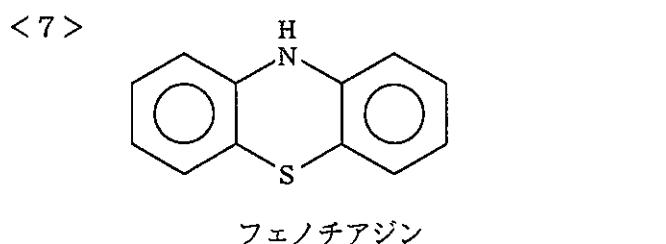
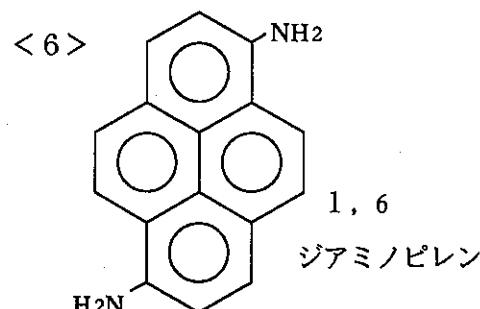
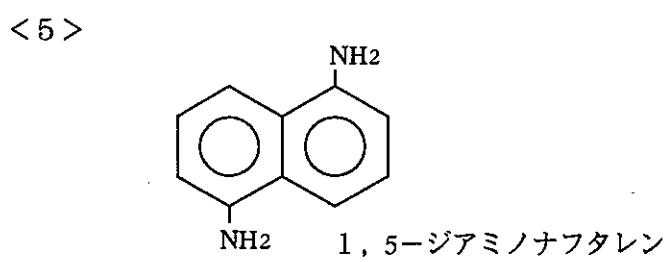
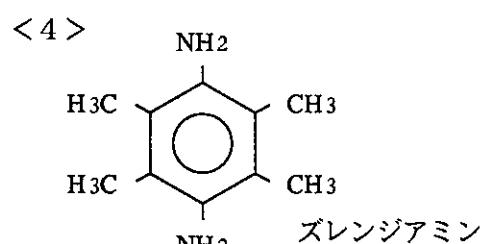
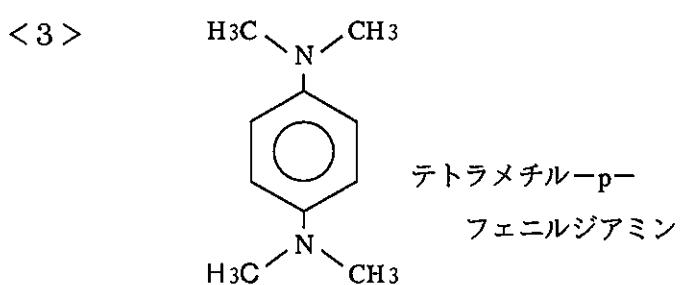
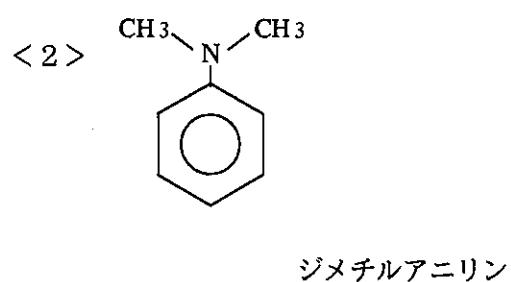
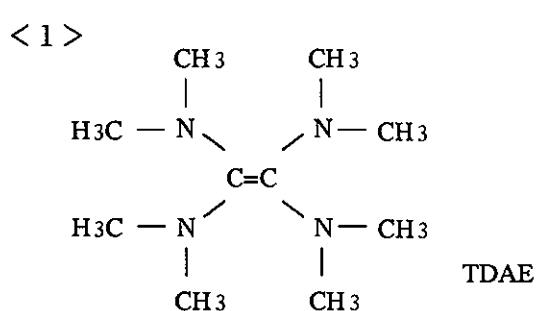


図-30 各種電子供与性化合物

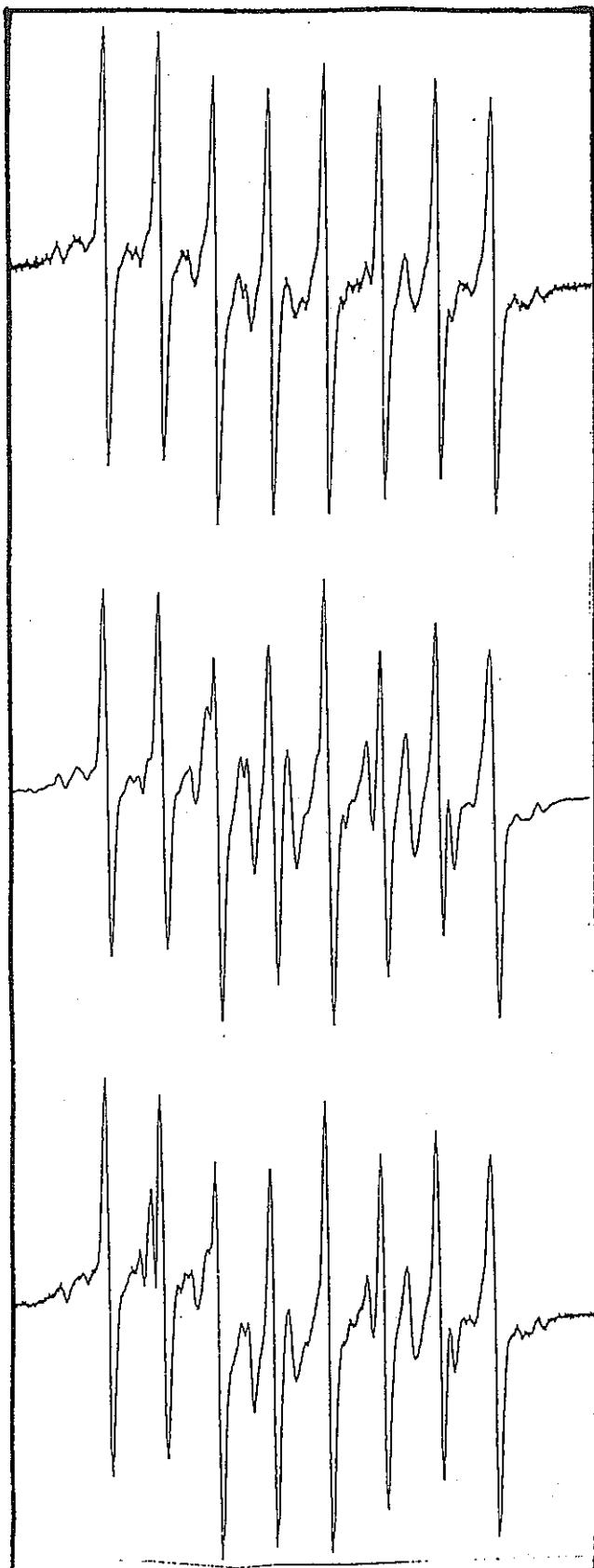


図-31 抽出条件（リフラックス, ソックスレー）
の違いによる LaC_{82} の ESRスペクトル

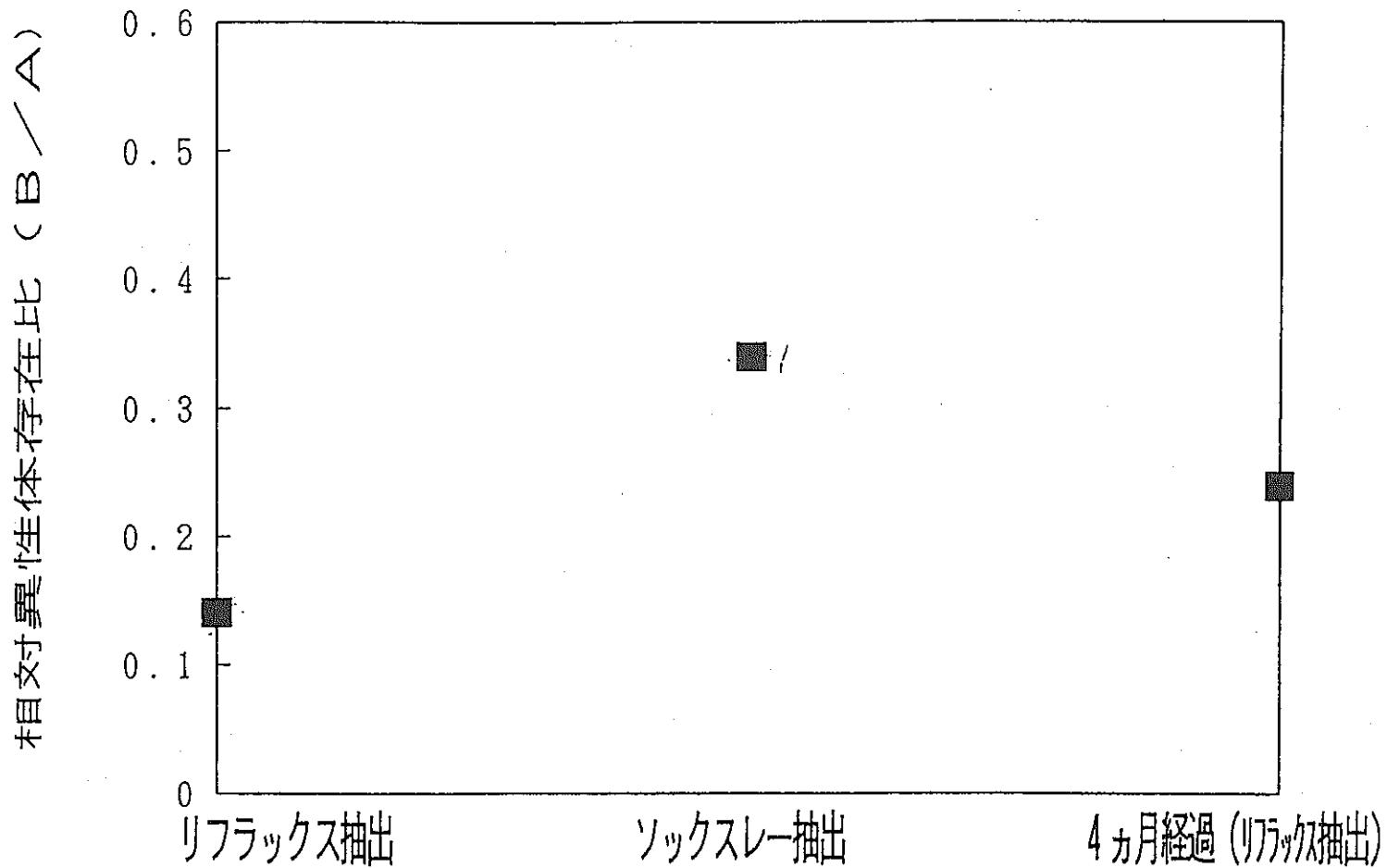
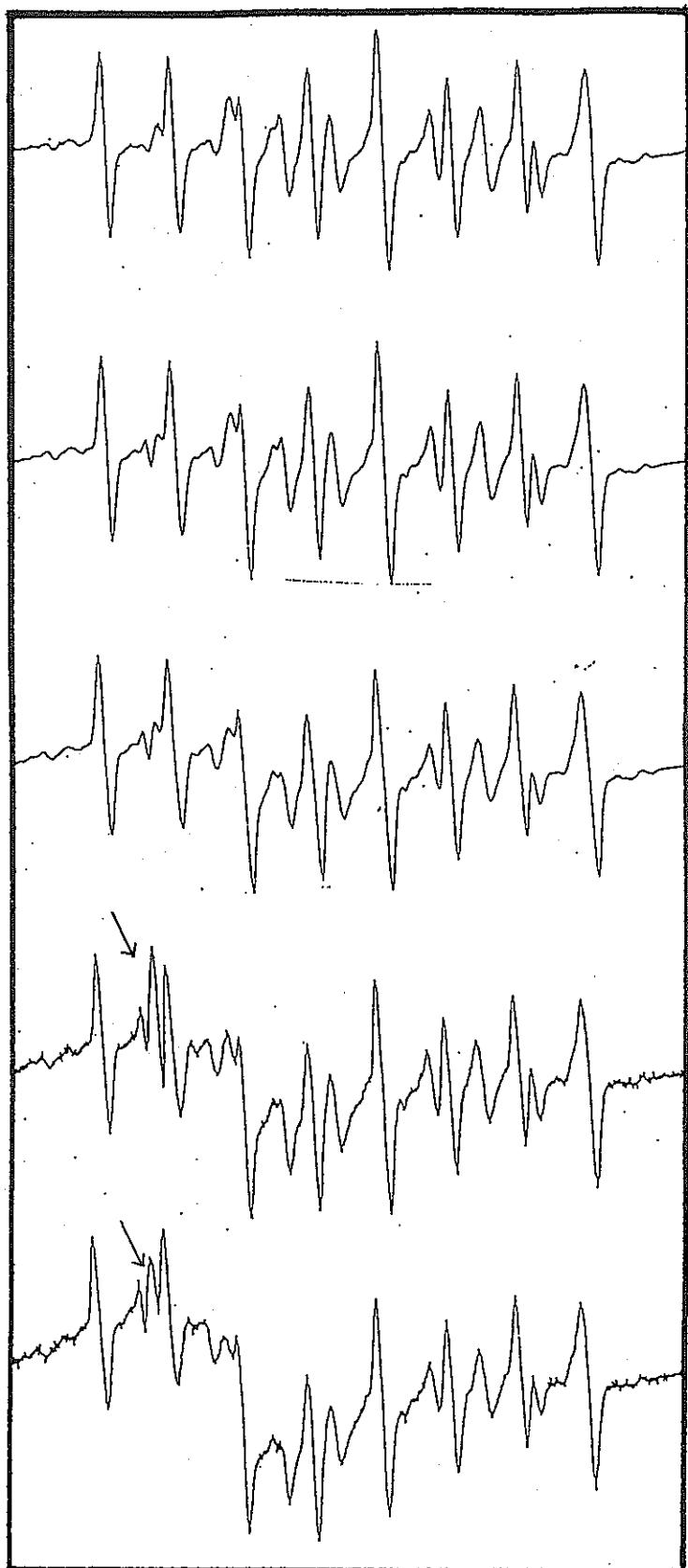


図-32 抽出条件による相対異性体存在比 (B/A)



I (第1～2日)

II (第3～4日)

III (第5～6日)

IV (第7～8日)

V (第9～10日)

図-33 リフラックス抽出日数による
ESRスペクトルの変化

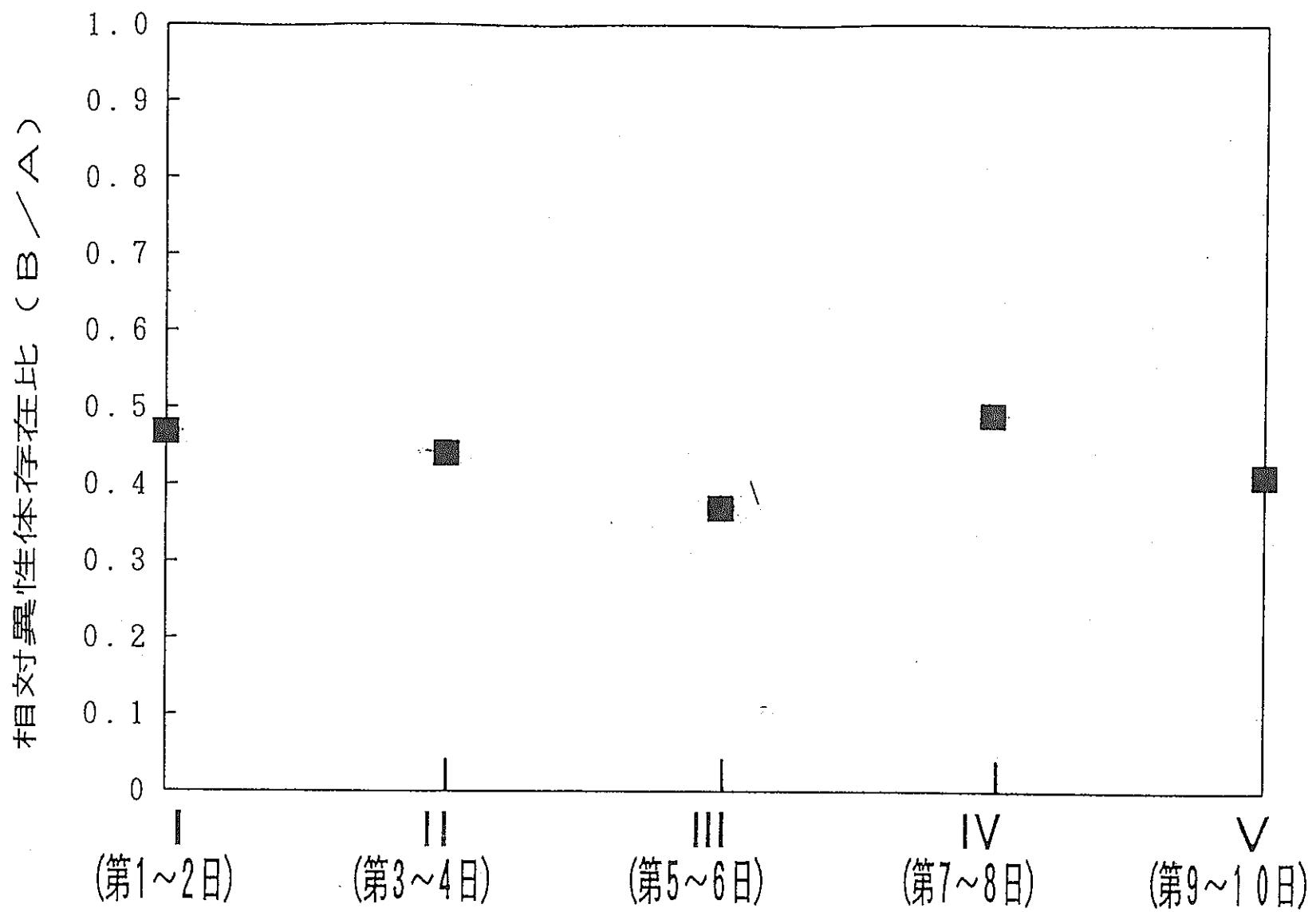


図-34 リフラックス抽出日数による相対異性体存在比 (B/A)

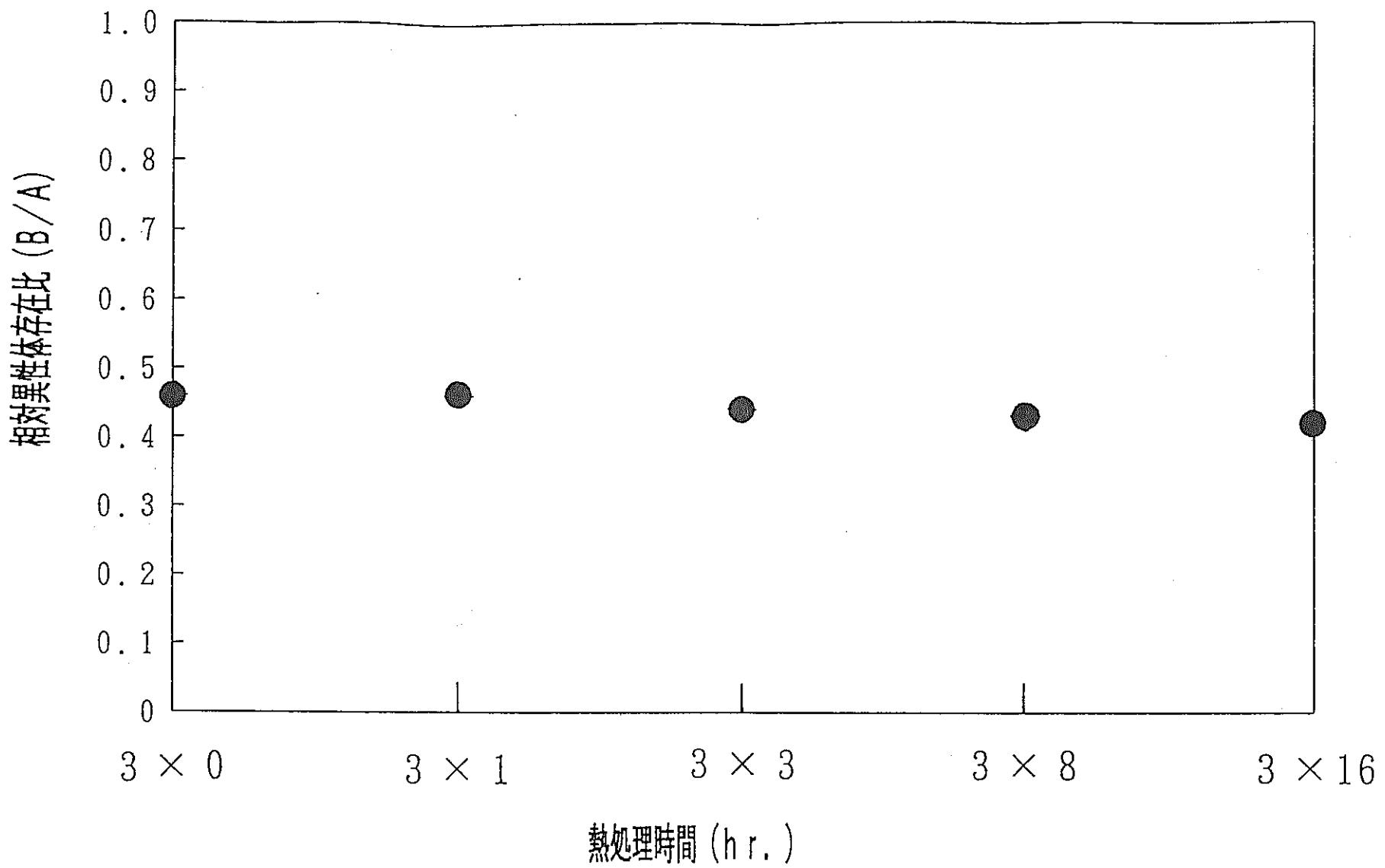


図-35 LaC₈₂ (A, B) の経時変化にともなう
相対異性体存在比 (B/A) ~曝気, 50°C~

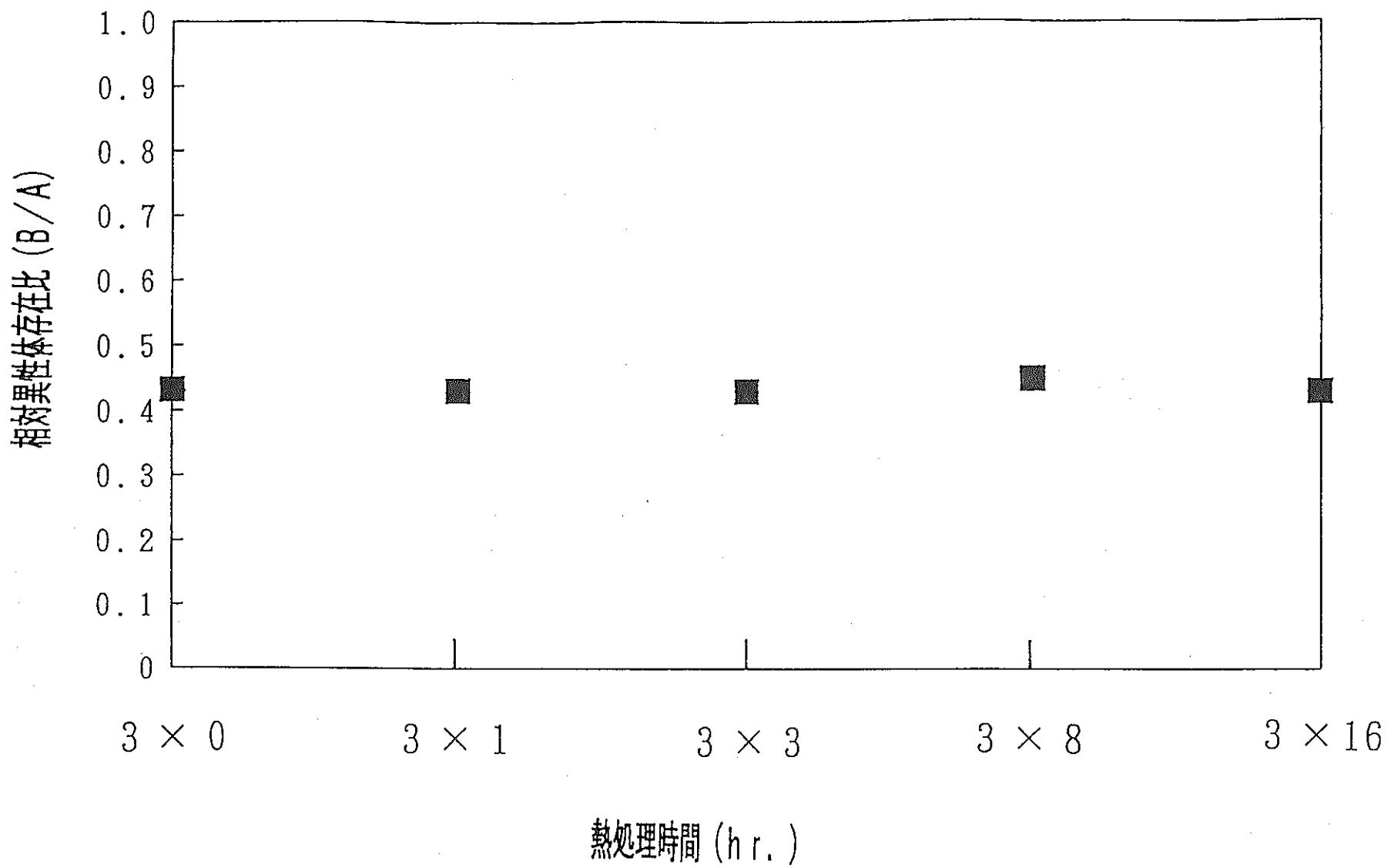


図-36 LaC₈₂ (A, B) の経時変化にともなう
相対異性体存在比 (B/A) ~密閉, 50°C~

複合核共鳴を利用した放射性廃棄物の消滅処理

先端技術開発室

中村詔司

第1章 序 論

1.1 消滅処理とは

原子力の核分裂によって生成される核分裂生成物 (Fission Product : FP) 及びU, Puの中性子捕獲による高次の超ウラン元素 (Transuranium : TRU), これらの生成核種の中には長寿命の放射性核種が含まれている。

これらの放射性核種は、例えば、TRUは核分裂の可能性を持っており燃料としても一度原子炉で燃やすという有効利用が考えられるが、そうでなければ何らかの方法で処理・処分する必要がある。その方法の幾つかを挙げてみる。

- ① 地層処分
- ② スペースシャトルによる宇宙投棄
- ③ 南極の氷下への埋没

以上の3つの方法は、いずれも人間環境より隔離してしまおうとする考え方であり、現在のところ地層処分が最も現実的な方法として研究されている。

さらに、その地層処分の効率化の可能性を目指したものに「消滅処理」の方法がある。

消滅処理とは、原子核反応等を利用して長寿命核種を短寿命核種あるいは安定核に変換する方法のことである。断面積の大きい核反応を利用すれば少ないエネルギーで速い消滅速度を得ることができる。

この方法によって、放射性廃棄物の半減期を短縮することができ、処理量を軽減することになるので地層処分の効率化、負担の軽減化が期待される。

しかし、消滅処理は群分離技術の確立の上に立って議論されるべきものである。その議論は机上の可能性を示しているが、現実性はないであろう。

また、核燃料サイクルへの適合への最適化も検討されなければならない。地層処分で終わるサイクルが、消滅処理を組み込むことでサイクルを再構築しなければならないことは確実で

ある。それよりも地層処分の研究開発の推進に影響を与えるてしまうだろう。消滅処理が最終処分として地層処分に取って変わるということは、長期的視野に立ってみてもありえない。しかし、消滅処理は核燃料サイクルに新たな視点を与えるという点で重要である。消滅処理のサイクルへの適合によるメリット・デメリット（サイクルの変化をもたらす）についての検討の余地はあるだろうが、FPの処理方法の可能性について検討することは、原子力関連技術の発展及び原子核物理の試金石という点で意味のあることと思われる。

1.2 消滅処理の要件

核種変換は原子核反応により可能なことは自明なことであるが、消滅処理は核燃料サイクルに組み込まれなければならないという要請から次の2つの条件を満たさなければならぬ。

- ① 放射能のリスクを低減する目的。（消滅処理速度）
- ② エネルギー・システムの中に組み込まれなければならない。
(消滅処理工エネルギー)

消滅処理速度は速くなければならない。例えば¹³⁷Csの半減期が30年から20年に短縮されたとしても意味がないのである。処理速度を速くすれば処理期間は短くて済み、地層処分への効果が期待できる。さらに、原子炉から廃棄される放射性核種の蓄積量を減少させることができる。

消滅処理工エネルギーについては処理過程を核燃料サイクルに組み入れた場合、サイクルが電力源にならなければならない。したがって、処理に要するエネルギーと核分裂エネルギーの回収を考えた場合、エネルギー・バランスがつり合わなければならない。採算が取れないようであれば、消滅処理はやっても無駄なのである。地層処分でサイクルを閉じた方が賢明であろう。

1.3 消滅処理対象核種

UやPuの核分裂によって発生する長寿命放射性核種の内で主な消滅処理対象核種を表1に示す。

表1 主な消滅処理対象核種

核種	半減期(年)	生成率(%)	(n, γ) 反応 断面積
^{85}Kr	11	0.3	1.7b
^{90}Sr	29	5.9	14mb
^{93}Zr	1.5×10^6	6.4	1.3-4b
^{99}Tc	2.1×10^6	6.1	20b
^{107}Pd	6.5×10^6	0.2	1.8b
^{129}I	1.6×10^7	0.9	27b
^{135}Cs	2.3×10^8	6.7	8.7b
^{137}Cs	30	6.2	0.25b

消滅処理の対象となる核種は生成率が大きく、半減期が長く、かつ(n, γ)反応の断面積が小さいために原子炉で燃え残ったものである。

そこで、どの核種から消滅を行うかということになると、我々は現在、次の核種を処理対象と考えている。

対象核種 → ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{129}I , ^{99}Tc , ^{135}Cs

なぜならば、 ^{137}Cs , ^{90}Sr は原子炉運転中・停止後にわたる放射能リスクの原因となる核種であり、ガラス固化体にした場合、発熱源ともなる。

一方、ガラス固化体による千年程度の閉じ込めが可能であっても、 ^{129}I , ^{99}Tc , ^{135}Cs のような長寿命核種は固化体から漏洩して生活環境を汚染する危険性がある。

前述の核種についての消滅処理は以前より検討されており、原子炉による消滅、加速器による消滅、核融合反応を利用した消滅方法などが調べられている。我々は新手法による消滅処理方法を研究しており、 ^{99}Tc を消滅処理の対象核種としてその装置化を検討したので報告

することにする。

先ず、第2章で新手法による消滅処理方法—Moving Target法の原理について述べる。ここでは、消滅速度、核変換率を検討している。

第3章ではその新手法の概念的な装置の設計を行っている。MACRON源、STORAGE RING及びその閉じ込め磁場設計について説明を行っている。

第4章で装置化における種々の問題点、例えば、シンクロトロン放射光によるエネルギー損失、残留ガスによる相互作用、空間電荷効果などの問題点を挙げてそれを定量的に評価し、そして解決案を検討している。

最後に、第6章でまとめを述べる。

第2章 Moving Target法

2.1 中性子共鳴捕獲

中性子捕獲反応を利用した消滅処理では、断面積が小さい核種については消滅速度が小さいという欠点がある。表1に示したように、消滅処理の対象となる核種は、いずれも反応の断面積が小さいために速い処理が困難である。しかし、テクネチウム⁹⁹Tcだけについては、中性子捕獲断面積にはエネルギーの低い領域に鋭いピークが存在する。

ここで、⁹⁹Tcの中性子捕獲断面積を図1に示す。

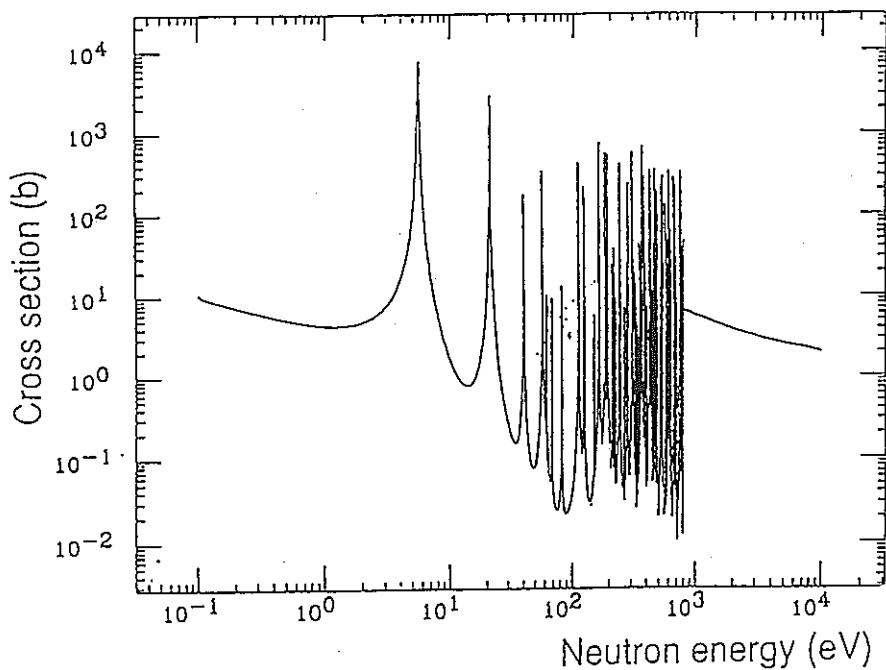
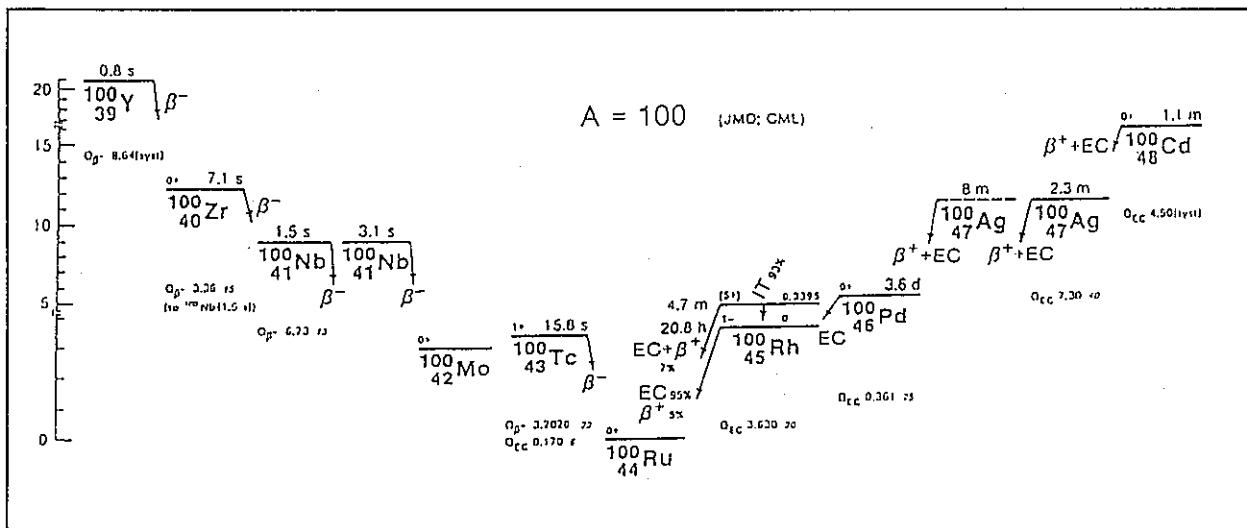


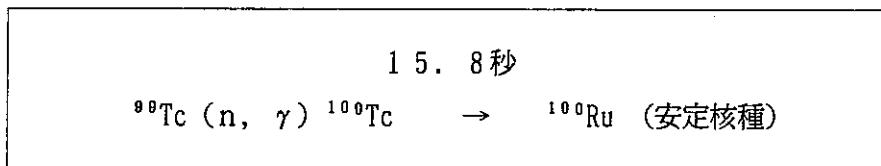
図1 ⁹⁹Tcの中性子捕獲断面積

図1から分かるように、中性子エネルギーが5.5~5.6eVの場合に断面積に鋭い共鳴ピークが存在している。このことに着目して、この大きな値を利用して核変換を行うことができれば、少ないエネルギーで速い消滅速度を得ることが可能であろう。

では、この中性子共鳴吸収を利用して(n, γ)反応により⁹⁹Tcの核種変換を行うことを考える。図2に質量数A=100の核種の崩壊様式を示す。

図2 $A = 100$ の核種の崩壊様式

^{99}Tc は中性子を捕獲して複合核を形成し、 γ 崩壊を起こして基底状態に戻り ^{100}Tc になる。そして、 ^{100}Tc は半減期15.8secで β^- 崩壊を起こし安定核種であるルテニウム ^{100}Ru になる。以上が処理のシナリオである。このような反応を前述の共鳴捕獲によってどんどん起せばいいわけである。



しかし、共鳴エネルギーに一致したエネルギーを持つ中性子束を得ることは困難である。そこで、中性子のエネルギーを制御する代わりに処理したい原子核（ここでは ^{99}Tc 原子核）の方をその共鳴エネルギーに一致するエネルギーまで加速する方法(Moving Target法)を提案する。

2.2 Moving Target法

Moving Target法は、中性子共鳴吸収を利用した核種変換方法である。中性子のエネルギーを制御する代わりに、変換したい原子核が熱中性子場の方へ加速されるのである。

核分裂生成物の核種変換が、この動標的(Moving Target)の概念を用いて可能である。図3にその概念を示す。

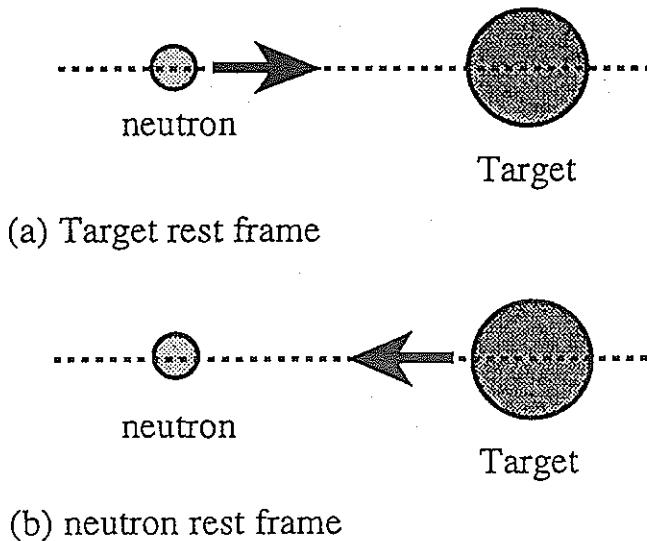


図3 Moving Target法の概念

図1に示した中性子捕獲断面積は、図3の(a)標的静止系で測定されたものである。中性子捕獲は、さらに(b)中性子静止系でも表現される。

標的静止系における中性子捕獲の共鳴エネルギー E_{res} は、中性子静止系においては、 E'_{res} と変換され、次式の関係で与えられる。

$$E'_{res} = \frac{M}{m} E_{res} \quad (2.1)$$

m : 中性子の質量

M : 標的核の質量

Moving Target法では、放射性核種を(2.1)式で与えられる共鳴エネルギーにまで加速し、そして中性子と衝突させるのである。ここでは ^{90}Tc を考えているから、図1から $E_{res} = 5.5\text{eV}$ とすると約100倍の550eVのエネルギーで ^{90}Tc を加速してやればいいことになる。

2.3 核変換率の計算

中性子捕獲断面積 σ (V_r)は低速中性子の場合、Breit-Wignerの一準位公式で与えられる。

$$\sigma(V_r) = \frac{\pi g \lambda^2 \Gamma_n \Gamma_r}{[(E_e - E_{cres})^2 + (\Gamma/2)^2]} \quad (2.2)$$

$$E_c = \frac{1}{2} \mu V_r^2 \quad (2.3)$$

ここで、
 λ : de Broglie 波長
 μ : 換算質量
 E_c : 中性子エネルギー
 E_{res} : 共鳴エネルギー
 Γ_n : 中性子のエネルギー幅
 Γ_r : γ 放射の幅
 Γ : $\Gamma = \Gamma_n + \Gamma_r$
 g : 角運動量に対する統計的重み

$$g = \frac{2I+1}{2(2J+1)} \quad (2.4)$$

ここで、Jは終状態の全スピンであり、Iは標的核の全スピンである。

表2にこれらのパラメータの値を示す。

表2 放射性廃棄物の共鳴パラメータ

	E_{res} (eV)	Γ_n (meV)	Γ_r (meV)	Γ (meV)	spin I	spin J
^{90}Tc	5.6	5.00	134.0	139.0	4.5	4.0
^{129}I	148.	67.0	100.0	167.0	3.5	3.5
^{107}Pd	44.46	35.3 *	125.0	160.3	—	—

* $2g\Gamma n$

この場合、核変換率は次式で与えられる。

$$\lambda_{tr} = \int V_r \rho(E_n) \sigma(V_r) dE_n \quad (2.5)$$

ここで、
 E_n : 中性子エネルギー
 $\sigma(V_r)$: 相対速度 V_r での断面積
 $\rho(E_n)$: エネルギー E_n での中性子密度

本計算では原子炉の熱中性子場を考えている。

したがって、中性子場がMaxwell-Boltzmann 分布に従うとすると、密度 $\rho(E_n)$ は次のように表せる。

$$\rho(E_n) = \frac{\Phi_n}{\int \frac{2}{\pi^{1/2}(kT)^{3/2}} E_n^{1/2} \exp(-E_n/kT) dE} \quad (2.6)$$

ここで、 Φ_n : 热中性子束 [$\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$]

热中性子束は、商业用軽水炉では $10^{13} \sim 10^{14}$ [$\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$] であり、高中性子束炉では 10^{15} [$\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$] 辺りが利用できる。

(2.5) 式を用いて、実効処理速度 λ_{eff} を次のように定義する。

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{tr}} + \lambda_{\text{nat}} \quad (2.7)$$

ここで、 λ_{nat} は自然崩壊定数である。よって、実効半減期 T_{eff} は次式で表せる。

$$T_{\text{eff}} = \ln 2 / \lambda_{\text{eff}} \quad (2.8)$$

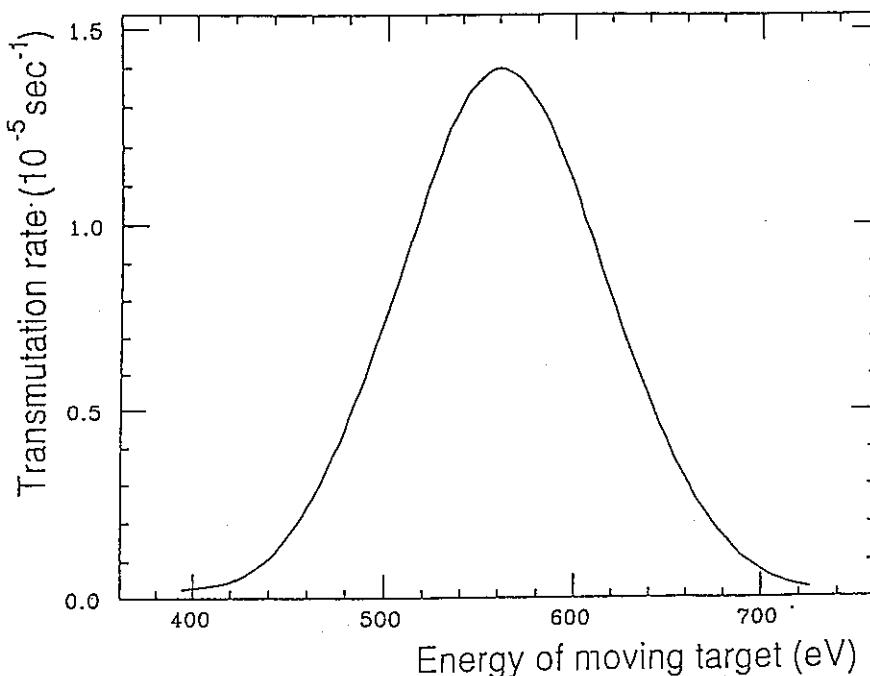
表 3 に核変換率の結果を示す。

表 3 核変換率の計算結果

	Moving Target		Rest Target	
	λ_{eff} (sec^{-1})	T_{eff} (hr)	λ_{eff} (sec^{-1})	T_{eff} (hr)
^{99}Tc	1.4×10^{-5}	14	1.8×10^{-8}	1.3
^{129}I	5.3×10^{-6}	37	2.4×10^{-8}	0.93
^{107}Pd	1.2×10^{-5}	16	1.6×10^{-8}	14

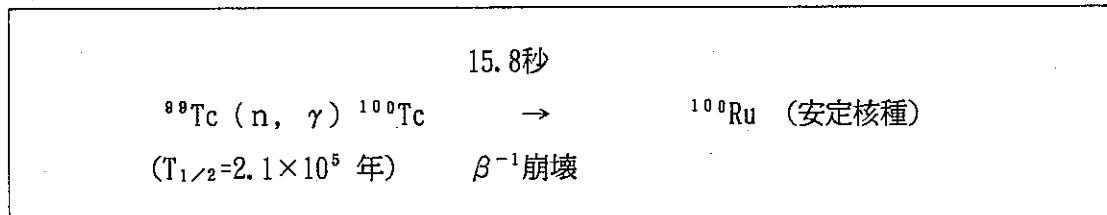
表から ^{99}Tc の核変換率は $1.4 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ となり、標的静止系に比較すると 800 倍も速くなっている。そして、実効半減期は 14 時間に短縮される。

また、 ^{99}Tc のエネルギーをパラメータとした場合の核変換率の振る舞いを図 4 に示す。

図4 標的 (^{99}Tc) のエネルギーを変えた場合の核変換率

図から標的の運動エネルギーが556eVの時、核変換率がピークになっていることがわかる。このピークの広がりは、中性子の熱運動によって衝突エネルギーが共鳴エネルギーからズレてしまうからである。つまり、標的から見ると中性子のスペクトルが高い方へシフトしてしまうのである。

以上のように、動標的 (Moving Target)の概念により高い消滅処理速度が得られることが分かった。



^{99}Tc の実効半減期を 2.1×10^5 から14時間に短縮することができる。

第3章 消滅処理装置の概念設計

本章では、先に述べたMoving Target 法の技術的可能性について議論を行っている。例として、我々は⁹⁹Tcを扱うこととする。

3.1 荷電粒子の軌道

帯電させたMoving Target (⁹⁹Tc)を一様な磁場で曲げて、リングを周回させて一定領域に閉じ込めておくことを考える（図5）。

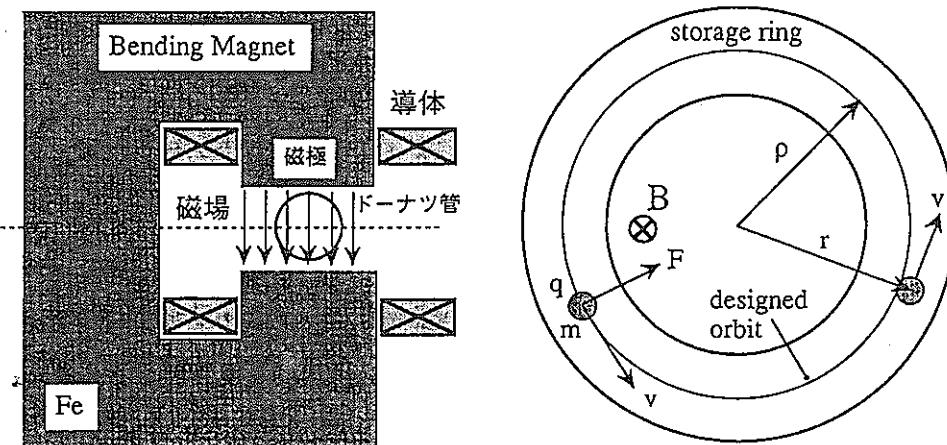


図5 荷電粒子の蓄積リング

半径方向の運動は、電場のない場合のLorentz方程式で記述される。

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = m \frac{v^2}{\rho} - qvB \quad (3.1)$$

ここで、
m : 荷電粒子の質量

q : 荷電粒子の電荷

v : 荷電粒子の速度

ρ : 設計軌道 (リング半径)

B : 偏向磁場強度

半径方向に釣合の状態にある場合、 $r = \rho = \text{Const.}$ であるから

$$m \frac{v^2}{\rho} - qvB = 0,$$

$$mv(\equiv p) = qB\rho,$$

$$\therefore p = qB\rho \quad \rho : \text{曲率半径} \quad (3.2)$$

運動量 p [Kg m/sec] を [GeV/c] で表すと,

$$p[\text{GeV}/c] = \frac{c}{10^9 e} p[\text{Kg m/s}] = \frac{3 \times 10^8}{10^9 1.62 \times 10^{-19}} p, \quad (3.3)$$

$$\therefore p[\text{GeV}/c] = 0.3 qB[T] \rho[m]$$

ここでは、我々は 10 [T] の強さの磁場を考えている。

我々は、荷電粒子として ^{99}Tc を考えて、1 個の ^{99}Tc を 550 [eV] のエネルギーにまで加速することを提案している。しかし、加速するための装置を既成の加速器で行う場合、加速エネルギーが小さ過ぎる。エネルギーは質量に比例するから ^{99}Tc 1000 個からなる微粒子を加速することを考えれば、加速エネルギーは 550 [keV] となり、従来の加速器を転用することができる。

すると、その微粒子の運動量 p を [MeV/c] の単位で測れば、次式で与えられる。

$$\therefore p = \sqrt{T(T + 2m_0C^2)} \quad (3.4)$$

$$\text{ここで、運動エネルギー} \quad T = 500 \text{ [keV]}$$

$$\text{静止エネルギー} \quad m_0C^2 = 1000 * 99 * 938.196 \text{ [MeV]}$$

$$\therefore p = 1.0107 * 10^4 \text{ [MeV/c]} \text{ であるから、軌道半径 } \rho \text{ は}$$

$$\rho = \frac{1}{299.793} \frac{1.0107 \times 10^4 \text{ [MeV/C]}}{10 \text{ [T]}} = 3.371 \text{ [m]} \quad (3.5)$$

この時、微粒子の速度 v は、

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{T + m_0C^2} \sqrt{T(T + 2m_0C^2)} \\ &\approx v/c = 1.08 \times 10^{-4} \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\therefore v = 32.647 \text{ [Km/sec]}$$

(参考: 地球の公転速度 29.826 [Km/sec])

以上の考察から、共鳴エネルギーに等しい運動エネルギーを持った⁹⁹Tcを10 [T]の偏向磁場を用いて原子炉の回りに、軌道半径約3.4 [m] の周回軌道を描かせればよいだろう。

では、このような消滅処理装置と原子炉からなるシステムに於いてどの程度の量の⁹⁹Tcを装荷したらよいか、また微粒子にすることを述べたがその装置について次節で検討することにする。

3.2 廃棄物の装荷量

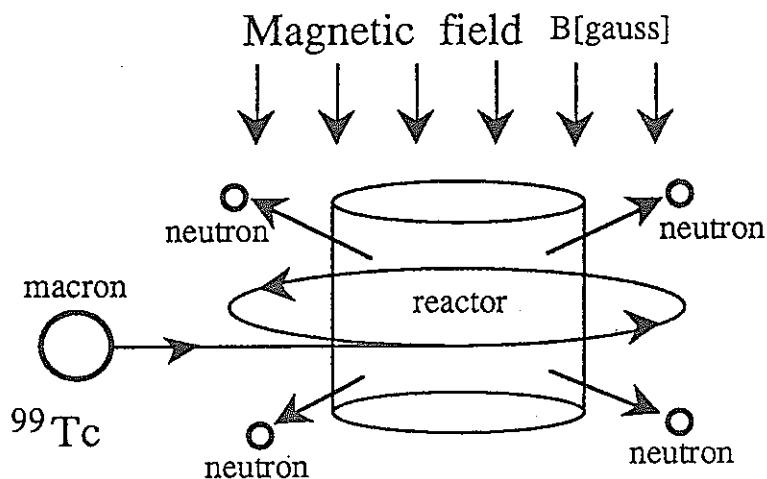


図6 消滅処理装置の概念図

消滅処理装置と原子炉のシステム（図6）を考えると、ターゲット装荷量は放射性核種の生成率と消滅率とが平衡になるような量を考える。放射性核種の生成と消滅の質量バランスは、次式で表される。

$$\frac{dW}{dt} = S - \lambda_{\text{eff}} W \quad (3.7)$$

ここで、W : 標的核の装荷量

S : 核分裂生成物の発生速度

発生速度Sは次式で計算される。

$$S = \frac{h Y E_R}{\eta_R 1.6019 \times 10^{-19} E_{\text{fiss}}} \quad (3.8)$$

E_R : 発電炉出力

E_{fiss} : 核分裂エネルギー

η_R : 热-電機変換効率

h : 稼動率

Y : 核分裂収率

このシステムが平衡状態に達した時, $dW/dt = 0$ であるから (3.7), (3.8) 式を用いて装荷量Wを計算することができる。

各々の数値 $E_R = 1 \text{ [GWe]}$, $E_{fiss} = 200 \text{ [MeV]}$, $\eta_R = 0.33$, $h = 0.75$, $Y = 0.06$

とすれば, $\lambda_{eff} = 1.4 \times 10^{-6}$ であるから $W = 3.0 \times 10^{23}$ と見積もられる。

即ち, ^{99}Tc を0.5mol, 50g装荷して14時間蓄積保持すればよい。

3.3 Microparticle (MACRON)

3.1節で考察した様に, 500eVのビーム・エネルギーはとても小さいので加速する粒子を微粒子にすることを提案した。以後, この微粒子をマクロンと呼ぶことにする。

微粒子を加速する便利な方法は, 帯電させて電気的に加速すること。

(問題点)

- ① 微粒子ができるだけ高くチャージ・アップしなければならない。
- ② 簡単なマクロン源の開発。
- ③ Cockcroft-Walton加速器, Van de Graaff 加速器を用いてのマクロンの加速。

マクロンの粒子半径を約0.01 [μm]のものが作成可能であるとすると, ^{99}Tc の密度は $\rho = 11.5 \text{ [g/cm}^3]$ であるからマクロン内には 2.93×10^6 個の原子が含まれていることになる。 ^{99}Tc を1000個につき1電気素量を与えてやれば加速エネルギーは550keVとなる。この時, マクロンは電荷数293に帶電させねばよいことが分かる。

前文で述べた様に, 我々は微粒子を帶電させることによって加速している。そのために接触帶電という方法を採用している。図7に接触帶電の説明図を示しておく。

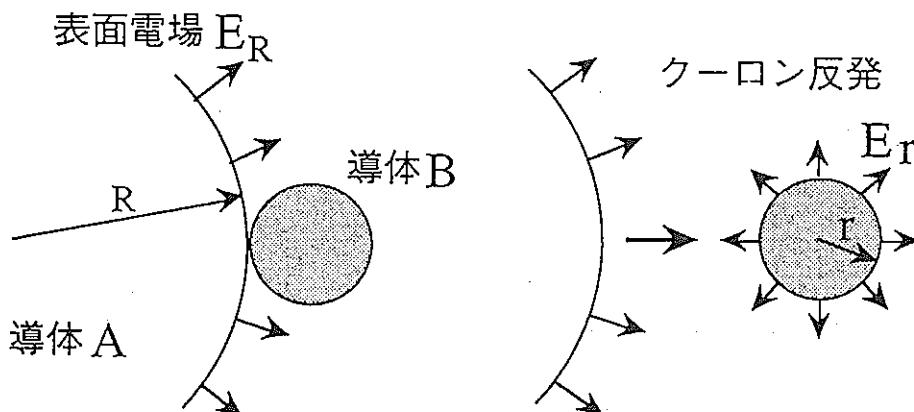


図7 接触帶電

図7のように、表面電場 E_a を発生している導体Aに電荷を持たない導体Bが接触したとする。この時、BにはポテンシャルがAと等しくなるまでAから電荷が流れ込み、その結果クーロン反発によってBはAから離れていく。

A, Bともに球であるとして、各々の半径を a , b であるとする。

Bに現れる表面電場 E_b は、接触する導体Aの電場 E_a の関数となる。

$$E_b = \eta(b/a)E_a \quad (3.9)$$

ここで、 η (b/a)は半径比 b/a に依存する係数である。

(3.9) 式を満たすように

$$Q_b = 4\pi\epsilon_0\eta(b/a)E_a \quad (3.10)$$

で与えられる電荷がB上に現れる。

さてここで、帯電微粒子のために高電位電極と接触させる方法を示す。

図8のように、平行平板電極を設置し、間にマクロンを置いて放電を起こさないように真空中にて直流電圧を印加する。

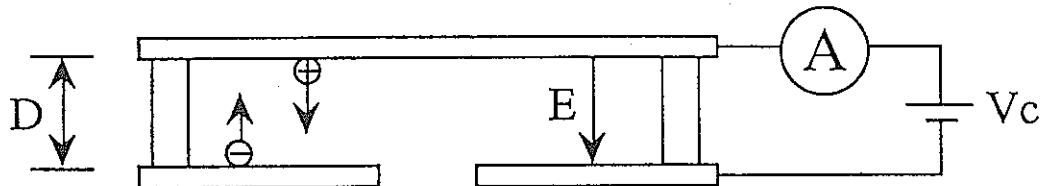


図8 マクロン生成

下部電極上で電場 $E = V_c/D$ と (3.10) 式に従って帯電したマクロンは重力に反して飛び上がり、上部電極に接触して逆電荷を得た後に今後は下方に運動する。こうしてマクロンは往復運動をする。そして、下部電極の一部に穴を開けて置くことにより、マクロンを引き抜くのである。

このような平行平板電極が、マクロンの原料供給機として使用することができる。そして、このマクロン供給機を従来の加速器の電子銃の部分と置き換えることによりマクロンの加速が可能である。

3.4 装置の仕様

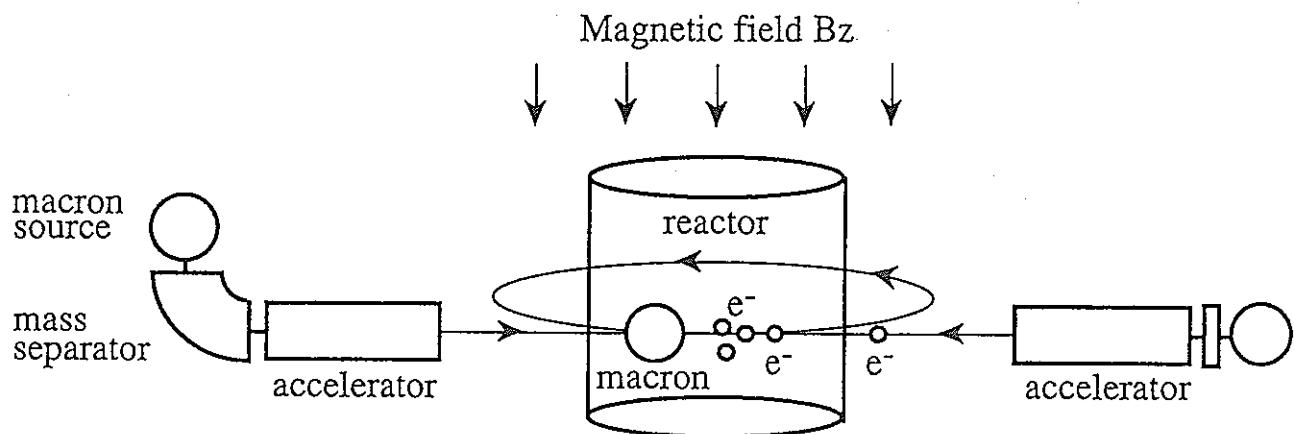


図9 Moving Target 法のシステム

■蓄積リング

ターゲット装荷量	0.5mol (50g)
閉じ込め時間	14時間
軌道半径	3.4m (for $B = 10\text{ T}$)
真空度	10^{-10} Torr

■microparticle (MACRON)

粒子径	$0.01 \mu\text{m}$
粒子内の原子数	2.935×10^6
電荷数	293
印加電圧	550 kV

■中性子場

流速	$10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$
エネルギー	Thermal

第4章 磁場設計

この章では、マクロン粒子をある一定領域内に閉じ込めておく蓄積リングに用いるための磁場について検討を行う。我々は、微粒子を帶電させ偏向磁石により微粒子ビームを周回運動させることを考えている。しかし、粒子同士の衝突、クーロン反発等によりビームは不安定になる。そのため粒子ビームを安定に閉じ込めるような性質を持つような磁場構成を考えなければならない。

閉じ込め磁場については、核融合のためのプラズマ物理の分野で検討されてきているが、それを参考にして我々が考えている消滅処理装置の仕様に見合うような磁場配位を検討したので報告する。

ここでは、磁場の中で単一荷電粒子がどのように振舞うかを調べている。

4.1 ミラー磁場 (M | GMA)

円環電流によるコイルを互いに向き合わせることによって作られる磁場配位であり、プラズマの磁気トラップ（図10）の一つである。

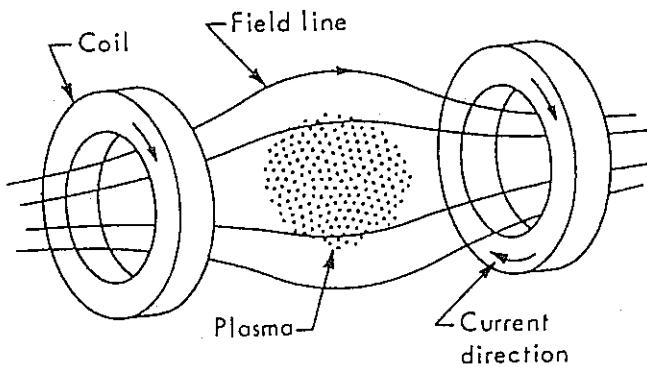


図10 簡単なミラー (mirror) 磁場配位

この磁場配位は磁力線に沿って両側で磁場の絶対値が大きくなり、中心付近では小さい。ある条件を満たす荷電粒子は磁場の強い両端の領域で反射される。このような磁場構成をミラー磁場という。

ミラー磁場の一例として、制御核融合で検討されている“migma cell”に用いられている軸対称な磁場を利用することを考える。

migmatcellの簡単な磁場形状は、円筒座標を用いて次式で与えられる。

$$B_z = B_0 \left[1 - k \left(\frac{r}{R} \right)^2 + 2k \left(\frac{z}{R} \right)^2 \right] \quad (4.1a)$$

$$Br = -2kB_0 \frac{rz}{R^2} \quad (4.1b)$$

$$B\theta = 0 \quad (4.1c)$$

ここで、
B₀ : r = z = 0 中心での磁場

r : 磁場の軸からの距離

R : 磁場の物理的な大きさ

k : (< 1) field index

この磁場中における単一荷電粒子の空間的な挙動を追う。(4.1) 式を、電場のない場合の Lorentz の式、

$$m \frac{\vec{dv}}{dt} = \vec{qv} \times \vec{B} \quad (4.2)$$

に代入し、それをデカルト座標で書き表す。その結果、x, Y, Z の 2 階連立微分方程式が得られるが、これを 4 次のRunnge-Kutta 法で色々と初期条件を変えて解く。

荷電粒子として重陽子を考えて、ミラー磁場の荷電粒子の空間的な閉じ込めの効果について調べてみる。

13kGauss, field index k=0.2 の磁場へ重陽子を 150keV のエネルギーで入射すると、

$$d : 2.0141022 [a. u.] = 1875.584 [\text{MeV}]$$

であるから、(3.4) 式を用いれば運動量、速度は次のように計算される。

$$p = \sqrt{150 \times 10^{-3} (150 \times 10^{-3} + 2 \times 1875.584)}, \quad (4.3a)$$

$$= 23.72124997 [\text{MeV}] \quad (4.3b)$$

$$\beta = 0.0126463826 \quad (4.3c)$$

$$\therefore v = 3.791289415 \times 10^6$$

軌道半径 ρ [m] は、

$$\rho = 0.060866 [\text{m}] \approx 6.08 [\text{cm}] \quad (4.3d)$$

さらに周期 τ_R は、

$$\tau_R = \frac{2\pi\rho}{v} = 1.0087 \times 10^{-7} [\text{sec}] \quad (4.4)$$

migmatcell の閉じ込めの効果の結果を図11及び図12に示す。

COMPUTER DRAWN MIGMA ORBITS

THE MIGMA PRINCIPLE OF CONTROLLED FUSION

Nuclear Instruments and Method III (1973)

BOGDAN C. MAGLICH

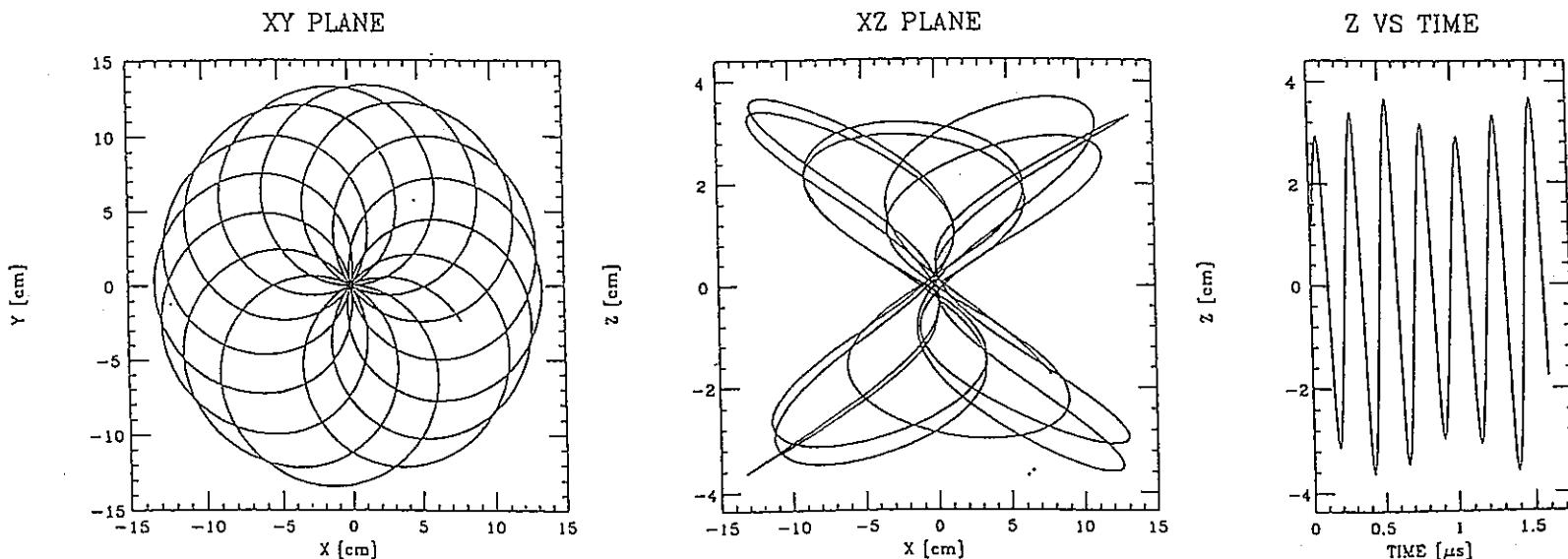


図11 ミグマ軌道のシミュレーション ①

150 keV deuteron
13 kG field with $k=0.2$
for the first 1.6 μ sec

3.12 μ sec

0.8 [T] k=1 R=1.5 [m]

1MeV deuteron injected

(x,y,z)=(70, 0, 0)

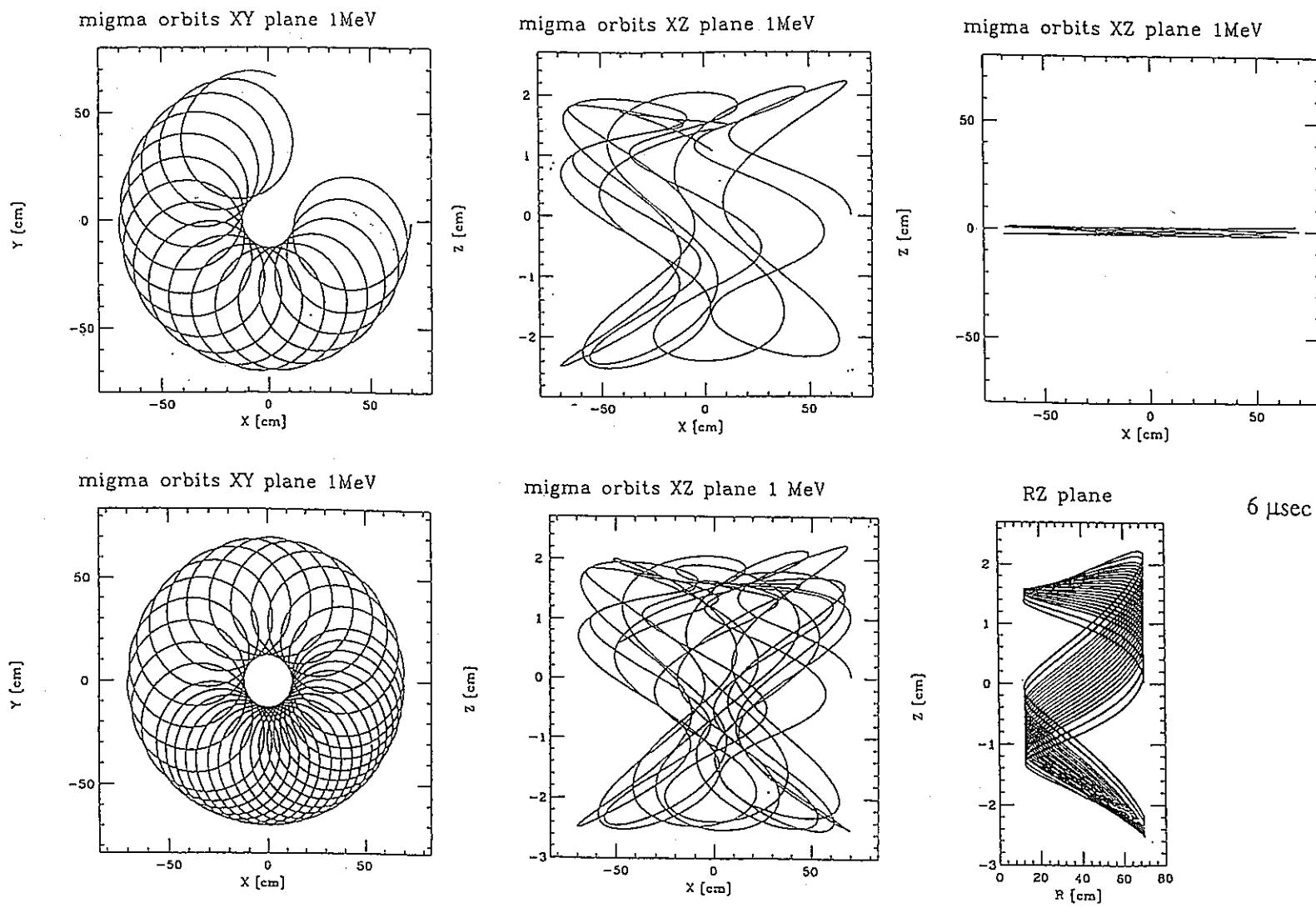
(θ, φ)=($89^\circ, -89^\circ$)

図12 ミグマ軌道のシミュレーション ②

結果から、ミラー効果によって磁場の強くなっている両端で粒子が反射されて、空間的にある領域に閉じ込められていることが分かる。

では、この磁場配位をMoving Target 法への適用を考えてみる。

第3章で議論した様に、マクロンは半径3.4[m]の円運動をし、その時軌道上の磁場のz成分は10 [T] が必要である（図13）。

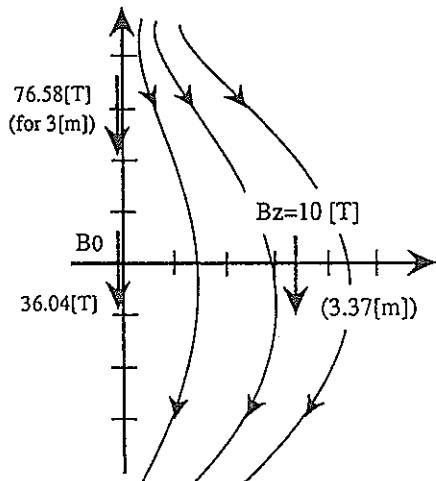


図13 Moving Target 用ミラー磁場

したがって、(4.1a) 式において $r = 3.4$ [m] 磁場の物理的な大きさを $R = 4$ [m] 程度とすれば、中心領域での磁場の大きさは $B_0 = 36.036$ [T] となってしまい、z 方向の磁場は高さ1[m] の所で $B_z = 40.540$ [T] が達成されなければならない。

現在の核融合炉用の超伝導電磁石は高さ17 [m] と大型で、12 [T] という高磁場である。問題点を幾つか挙げると、

- ① 40 [T] もの高磁界を広い空間にわたって達成することは不可能である。
1986年、東北大学金属材料研究所で31.1 [T] が達成されているが、実用空間はたかだか直径32mmである。
- ② このような高磁界では磁石を強固に設計しなければならない。それでも歪みは避けられず、そのために超電導特性が劣化してしまう。
- ③ Moving Target 法のミラー磁場は物理的な磁場の体積が大きく、原子炉全体を高磁界にさらしてしまう。このために炉自体の歪みや運転時の挙動の磁場による変化が懸念される。

のことからMoving Target 用のミラー磁場は実現不可能である。

4.2 弱収れん (Weak focusing)電磁石

この節では、一粒子についての理論 (single particle theory) について触れて、そして弱収れんの原理について述べる。実際の蓄積リングでは、多数の粒子が回っており、そのため集団的な効果が重要になってくる。それはこの効果のために、ビームがふらふらしたり、失われてしまうというような現象が起こるからである(ビーム不安定性, beam instability)。

一様な磁場で荷電粒子を曲げ、リングを回るようにしただけでは粒子は逃げてしまう。粒子が逃げないようにすることを、粒子を収れんさせる、または収束させるという。光学との類似でいうと、弱い凸レンズのような性質を電磁石に持たせるということになる。

我々は、偏向磁石 (bending magnet) で図14のようなリングを作り、電子を回したとしよう。

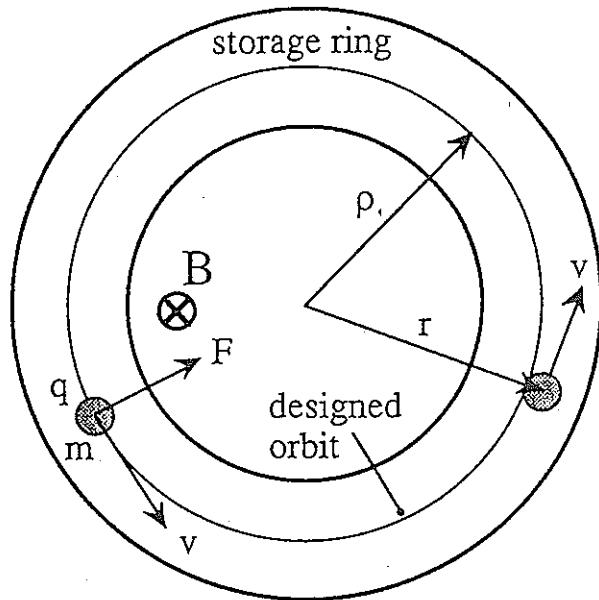


図14 BM (bending magnet) リング

このようなリングの中のビームは安定か？

■軌道理論

この場合の半径方向の運動方程式は,

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = m \frac{v^2}{r} - evB. \quad (4.5)$$

(電子の電荷を-eとする)

となる。右辺の第一項は遠心力である。

$$s = vt. \quad (v \text{ は粒子の速度}) \quad (4.6)$$

という変数で (4.5) 式をかきかえれば,

$$\frac{d^2 x}{ds^2} = \frac{1}{r} - \frac{B}{\rho B}. \quad (4.7)$$

となる。

ここで、半径方向のずれが小さいとすると,

$$r = \rho + x. \quad (x \ll \rho) \quad (4.8)$$

と置いて、 x の一次までを考えると,

$$\frac{d^2 x}{ds^2} = \frac{1}{\rho} - \frac{x}{\rho^2} - \frac{B}{\rho B}. \quad (4.9)$$

となる。したがって、次の方程式を得る。

$$\therefore \frac{d^2 x}{ds^2} = -\frac{x}{\rho^2}. \quad (4.10)$$

(4.10) 式は調和振動子の方程式

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = -\omega^2 x. \quad (4.11)$$

と全く同じ形をしている。したがって、(4.10) 式の解は次式でかける。

$$\therefore x = A \cdot \cos \frac{s}{\rho} + B \cdot \sin \frac{s}{\rho}. \quad (4.12)$$

これは $2\pi\rho$ 、一周の長さを周期とする周期関数である。

したがって、図14のようなリングの中を回る粒子は横方向(水平方向, horizontal direction) には安定で、縦方向(垂直方向, vertical direction) には不安定である。

ではどうしたら縦方向が安定になるであろうか？

■弱収れん

磁場による収束作用によって縦方向を安定にすることを考える。

図15は円形加速器の中心軸を通り軌道面に垂直な断面を示している。

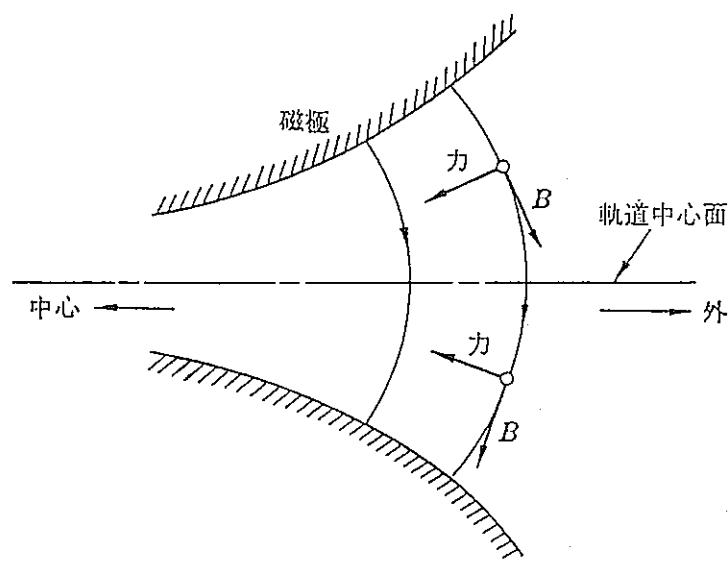


図15 磁場による収束作用

磁場が一様でなく、図のように外側ほど弱いときには、紙面に垂直に走る粒子に対して軌道中心面から外れたものを中心面に引き戻す力が働く。下の方を通ったとすると力は上向きになり、また上方の方を通ったとすると力は下向きになる。つまり、縦方向のずれを直すように力が働き、縦方向の安定性が得られ、粒子は中心面の周りを安定に運動する。

もし磁場が外側ほど強ければ、中心面から遠ざかる向きには力が働くので、粒子は磁極面に当たって失われてしまう。

このような磁場を作るためには磁極が図16のようになっていればよい。

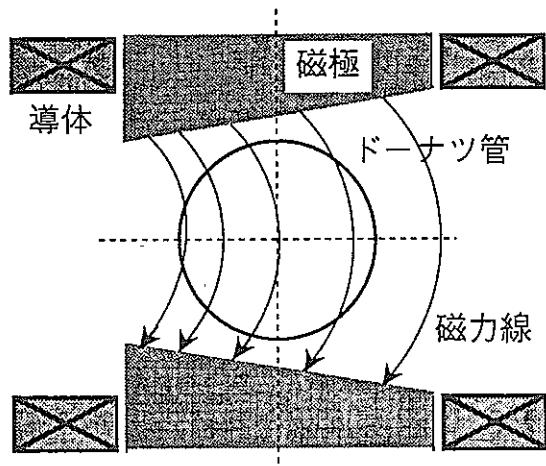


図16 収束用磁極の断面形状

このような磁界を作り出す電磁石を機能結合型 (combined) 電磁石という。

荷電粒子を平衡軌道の周りに収束させるため、平衡軌道半径 ρ の近くの縦方向の磁場に次式のように勾配をつけて、

$$B_y = B_0 \left(\frac{r}{\rho} \right)^{-n}. \quad (n > 0) \quad (4.13a)$$

$$= B_0 \left(1 + \frac{x}{\rho} \right)^{-n}. \quad (4.13b)$$

というようになっていると仮定する。ここで n は磁場の index または n 値とよばれ、収束の強さを表すパラメータである。

Maxwell方程式、

$$\text{rot } B = 0. \quad (4.14)$$

から明らかに

$$\frac{\partial B_y}{\partial x} - \frac{\partial B_x}{\partial y} = 0. \quad (4.15)$$

であるので、

$$\frac{\partial B_x}{\partial y} \Big|_{r=\rho} = -\frac{nB_0}{\rho}, \quad (4.16)$$

となる。

横方向の磁場 B_x は、

$$B_x = B_x \Big|_{r=\rho} + \frac{\partial B_x}{\partial x} \Big|_{r=\rho} x + \frac{\partial B_x}{\partial y} \Big|_{r=\rho} y + \dots \quad (4.17)$$

と展開できるが、中心では横方向の磁場がないようにするので、

$$B_x \Big|_{r=\rho} = 0. \quad (4.18)$$

であり、また、

$$\frac{\partial B_x}{\partial x} \Big|_{r=\rho} = 0. \quad (4.19)$$

である。よって B_x は、

$$B_x = -\frac{nB_0}{\rho} y, \quad (4.20)$$

となる。

(4.20) 式を用いると縦方向の運動方程式は遠心力の項がないので、

$$\frac{d^2 y}{ds^2} = -\frac{n}{\rho^2} y. \quad (4.21)$$

となる。また横方向の運動方程式は、

$$\frac{d^2 x}{ds^2} = -\frac{x}{\rho^2} + \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\rho+x}{\rho} \right)^{-n}, \quad (4.22)$$

となり、 x の一次までを取ると、

$$\frac{d^2 x}{ds^2} = -\frac{(1-n)}{\rho^2} x. \quad (4.23)$$

となる。 (4.21), (4.23) 式から電子の運動は、水平、垂直の両方向について平衡軌道のまわりの振動方程式で表されていることがわかる。軌道上的一点から出た電子は磁界中で図17に示すような運動をする。

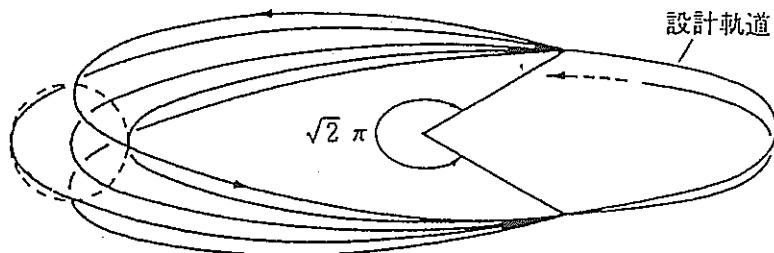


図17 $n=0.5$ の場合の電子の軌道

縦方向が安定であるためには、

$$n > 0, \quad (4.24)$$

である必要があり、横方向が安定であるためには、

$$n > 1, \quad (4.25)$$

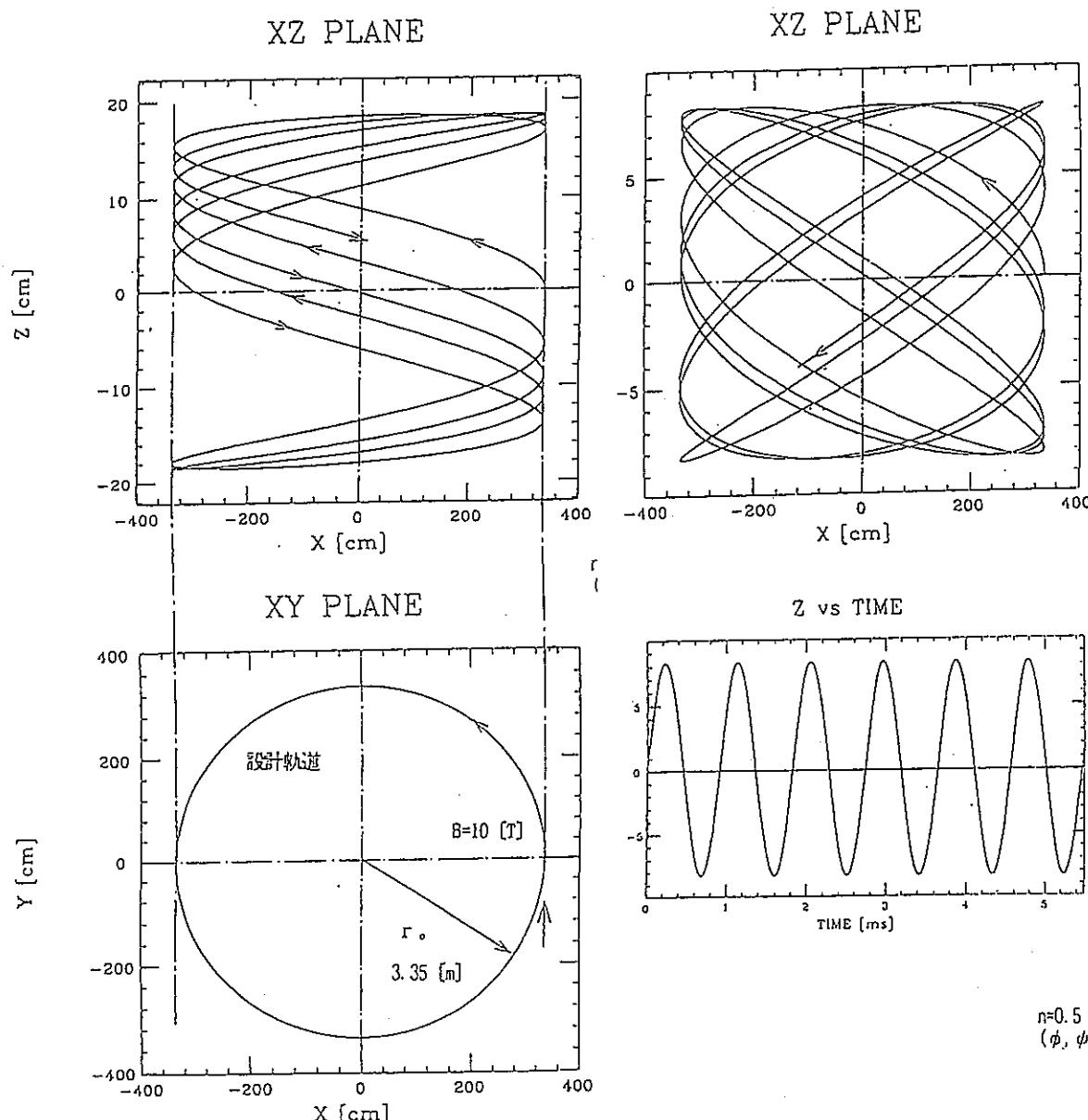
であることが必要であることが分かる。つまりビームが安定であるためには、

$0 < n < 1$

(4.26)

(4.23) 式から明らかなように、弱吸れんの場合、横方向の収束を犠牲にして、縦方向の収束を得ている。

(4.13), (4.20) 式で与えられる磁場分布をMoving Target用の360°C偏向電磁石（軌道半径 $\rho = 3.4$ [m]）に適用した結果を図18に示す。



(a)磁界指數 $n = 0.1$

$$(\theta, \phi) = (89^\circ, 90^\circ)$$

(b)磁界指數 $n = 0.5$

$$(\theta, \phi) = (89^\circ, 90^\circ)$$

図18 Moving Target用360°C偏向電磁石(軌道半径 $\rho = 3.4$ [m])

図18の計算に用いた磁場は次式で与えられる。

$$B_x = \frac{nB_0}{\rho} \frac{x}{r} z, \quad (4.27a)$$

$$B_y = \frac{nB_0}{\rho} \frac{y}{r} z, \quad (4.27b)$$

$$B_z = -B_0 \left(\frac{\rho}{r} \right)^n. \quad (\rho = 3.4 [m], B_0 = 10 [T]) \quad (4.27c)$$

図から分かるように、上下方向に向かう粒子に中心面に戻そうとする力が働いていることがシミュレーションにより証明された。磁界指数を大きくすればそれだけ垂直方向の収束作用は強くなっていることがわかる。(a)図を見ると、方向のずれた粒子の軌道を中心面に射影したものは、ちょうど半径 ρ の円軌道になっている。粒子は磁場の方向に上下に振動するので、粒子の軌道は半径 ρ の円筒に巻き付いたものとなって、収束作用が得られている。

磁界指数を $n = 0.5$ にとると (4.21), (4.23) 式は全く同じになり、水平、垂直方向のベータロン振動数の組 (ν_x, ν_y) を作動点と呼ぶが、共に 0.707 となる。このような磁界では円軌道上的一点から水平、垂直方向にある発散角で入射されたマクロン・ビームは $\sqrt{2}\pi$ だけ周回し、また一点に収束する。

またマクロン・ビームを内径 20 [cm], 外径 3.4 [m] のドーナツ管に閉じ込めるとすると、磁場勾配は 9.78~10.30 [T] であり十分、実現可能性がある大きさである。また、この磁界を作成するための磁極の傾きは、ほとんど水平に近く、高低差は 3 [cm] 程度である。磁極の近似的な献上は、次式で考えられる。

$$z = z_0 \left(\frac{\rho}{r} \right)^n. \quad (4.28)$$

ただし、 z_0 は設計軌道上の磁極の高さ

以上の考察から、

360° 偏向電磁石のみを用いる弱收れん蓄積リングは Moving Target 方の消滅処理装置をして適しており、既成の技術の適用を考えても実現可能性を十分持っている。

第5章 消滅処理装置の検討

この章では、第4章で検討したマクロン蓄積リングのビーム不安定性 (beam instability)について議論している。考えられる問題点は、

- ① リングを回っている粒子と真空チャンバー内の残留ガスとの衝突。
- ② ビーム内の粒子同士の衝突。
- ③ 磁場・電場によって引き起こされる粒子の運動の不安定性。
- ④ ビームの集団的不安定性。
- ⑤ シンクロトロン放射によるエネルギー損失。
- ⑥ 空間電荷効果によるチャージ・リミット。

などが挙げられる。

5.1 ビーム電流 (beam current)

ここでは、我々の蓄積リングにどの程度ビーム電流が保持されなければならないかを調べてみる。電流とはある所を1秒間に通り過ぎる電荷量である。

リング内を回るビーム電流 I は、

$$I = f q = f e N. \quad (5.1)$$

で与えられる。ここで、 f は回転周波数 (revolution frequency) であり、次式で与えられる。

$$f = \frac{v}{L} = \frac{v}{2\pi R} = \frac{c \beta}{2\pi R}. \quad (5.2)$$

v : 粒子の速度

L : リング一周の長さ

R : $L = 2\pi$ 平均半径

具体的に数値を代入して、

$$f = \frac{3.2647 \times 10^4}{2\pi \times 3.4} = 1528.250 \text{ [Hz]}. \quad (5.3)$$

$$I = f q N = 1528.250 \times 293 \times 1.602 \times 10^{-19} \times \frac{3.0 \times 10^{23}}{2.93 \times 10^5} = 7.336 \times 10^4 [A]. \quad (5.4)$$

我々の蓄積リングの場合、この電流を保持するのに平均14時間のlife timeが要求される。

5.2 シンクロトロン放射による損失

シンクロトロン放射は、高速の電子や陽電子の軌道が磁場などで直角に曲げられるとき、軌道の接線方向に発生する制動放射と呼ばれる電磁波の一種である。放射という形でマクロン・ビームがエネルギーを放出することによって、中性子捕獲の共鳴ピークからずれてしまい消滅速度が遅くなるばかりか、更にエネルギーが落ち込んでいけばマクロンはリングの内壁に衝突して凝集してしまうだろう。したがって、シンクロトロン放射によるエネルギー損失がどの程度のものなのか定量的に調べてみる。

ある角度 $d\Omega$ に単位時間に放出されるパワー P は、

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{e^2}{4\pi c_3} |\dot{v}|^2 \sin^2 \theta. \quad (5.5)$$

で表される。よって全空間では、これを積分することにより、

$$\begin{aligned} P &= \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} |\dot{v}|^2, \quad (4\pi \epsilon = 1) \\ &= \frac{2}{3} \frac{e^2}{m^2 c^3} \left(\frac{dP}{dt} \cdot \frac{dt}{d\tau} \right). \end{aligned} \quad (5.6)$$

を得る。また、Lorentz不变性から

$$P = -\frac{2}{3} \frac{e^2}{m^2 c^3} \left(\frac{dP_\mu}{d\tau} \cdot \frac{dP^\mu}{d\tau} \right). \quad (5.7)$$

となる。但し、

$$d\tau = \frac{1}{\gamma} dt, \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \quad (5.8)$$

である。また、

$$-\left(\frac{dP_\mu}{d\tau} \cdot \frac{dP^\mu}{d\tau} \right) = \left\{ \frac{dP}{d\tau} - \frac{1}{c^2} \left(\frac{dE}{d\tau} \right) \right\} \quad (5.9)$$

$$\text{さらに, } \left(\frac{dP}{d\tau} \right) = \gamma \omega |P| \gg \frac{1}{c} \frac{dE}{d\tau}. \quad \text{であるから,} \quad (5.10)$$

$$p = \frac{2}{3} \frac{e^2}{m^2 c^3} \gamma^2 \omega^2 P^2, \quad (5.11)$$

ここで, $p = \gamma m V$, $\omega = \frac{c \beta}{\rho}$. を用いて書き換えれば,

$$p = \frac{2}{3} e^2 c \beta^4 \gamma^4 \frac{1}{\rho^2}. \quad (5.12)$$

リングを一周する時間を T_0 とすると, 一周で失うエネルギー U_0 は,

$$U_0 = \int_0^{T_0} P dt = \oint P \frac{ds}{c \beta}, \quad (5.13a)$$

$$= \frac{2}{3} r (m c^2) \beta^3 \gamma^4 \oint \frac{ds}{\rho^2}, \quad \left(r = \frac{(q e)^2}{4\pi \epsilon_0 m c^2} \right) \quad (5.13b)$$

$$= \frac{4\pi}{3} r (m c^2) \beta^3 \gamma^4 \frac{1}{\rho}. \quad (5.13c)$$

ここで,

$$r = \frac{293^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 m c^2} = 293^2 \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 m_e c^2} \frac{m_e c^2}{m c^2}, \quad (5.14a)$$

$$= 293^2 \times 2.8 \times 10^{-15} \times \frac{m_e c^2}{m c^2}. \quad (5.14b)$$

ゆえに, $r(m c^2) = 293^2 \times 2.8 \times 10^{-15} \times m_e c^2 = 1.2 \times 10^{-10}$ [m MeV] となるから,

$$\therefore U_0 = 1.5 \times 10^{-22} [\text{MeV}].$$

閉じ込め時間14時間のうちにマクロンは 7.7×10^7 周するからエネルギー損失は

$$U = 1.5 \times 10^{-22} \times 7.7 \times 10^7 \approx 1.2 \times 10^{-14} [\text{MeV}].$$

したがって, シンクロトロン放射光によるエネルギー損失は十分小さいので考えなくとも良いことが分かった。

我々はマクロンのような非常に重い微粒子を非相対論的 ($\beta \sim 10^{-4}$) なゆっくりとした速度で円運動を行わせているからである。

というのは, (5.12) 式を次の様に書き換えれば,

$$P = \frac{2}{3} e^2 m^4 c^4 \beta^4 \frac{1}{m^4 c^3 \rho^2} = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \frac{P^4}{\rho^2 m^4} . \quad (5.15)$$

となり、半径 ρ が一定ならば同じ運動量の粒子に対して放射のパワーが質量 m の 4 乗に反比例するからである。

5.3 残留ガスとの相互作用

真空チャンバーの中には、 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ [Torr] の残留ガスが存在する。

マクロン・ビームが、ある確率でガスと衝突を起こし相手に運動量を与えた後、イオン化させたりしてエネルギーを失ってしまうだろう。残留ガスとの相互作用がどの程度ビームの安定性に影響を及ぼすかを調べた。

例として、表 4 に残留ガスの成分を示す。

表 4 P F リング 真空度 1.8×10^{-8} [Torr]

残留ガス	H ₂	CH ₄	H ₂ O	CO
A	2	16	18	28
分圧 (%)	50	3	3	44

残留ガスは、ほとんどが H₂ と CO が大部分を占めていることが分かる。

したがって、ここではマクロンと H₂ ガスとの弾性散乱を考える。（図 19）

macron

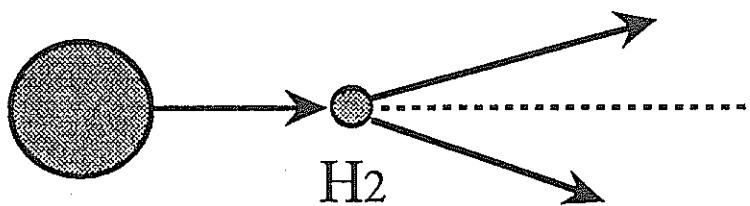


図 19 H₂ ガスとの弾性散乱

まず、運動量 P を持った質量 M のマクロンと静止している質量 m の H₂ ガスとの衝突を考えると、運動量保存則とエネルギー保存則から散乱後のマクロンの運動量 P' は、

$$p' = \frac{M - m}{M + m} p , \quad (5.16)$$

ここで, $\text{macron } M=99 \times 2.93 \times 10^5$ $H_2 \quad m=2$

で与えられる。

また, 散乱後のエネルギー E' は,

$$E' = \frac{1}{2m} \left(\frac{M-m}{M+m} \right)^2 P = \left(\frac{M-m}{M+m} \right)^2 E . \quad (5.17)$$

となるからエネルギーの変化量 ΔE は,

$$\Delta E = E - E' = \frac{4Mm}{(M+m)^2} E = 2.758 \times 10^{-7} E . \quad (5.18)$$

となる。 H_2 ガスと一回の衝突でマクロンは, 2.758×10^{-7} の割合でエネルギーを失うことになる。真空度 10^{-10} [Torr] とすると H_2 ガスの密度は 3.5×10^6 [/ cm^3]であるから, マクロンの幾何学的な断面積は 3.14×10^{-12} [cm^2]であるから,

$$314 \times 10^{-12} \times 3.5 \times 10^6 = 10.99 \times 10^{-6} [/\text{cm}] , \\ = 1.099 \times 10^{-3} [/\text{m}] .$$

つまり, 1000 [m]の飛程に対してマクロンと H_2 ガスとの衝突が約1回起こる。ゆえに, 一周 ($=21.4$ [m])のうちに 2.14×10^{-2} 回衝突することになる。N周回した時のエネルギー E_n は,

$$E_n = (1 - 2.8 \times 10^{-7})^{2.1 \times 10^{-2} N} E . \quad (5.19)$$

で与えられる。

図20に真空度を変えた場合のエネルギー損失と軌道の変化の様子をしめす。

マクロンのエネルギーが10% (550eV→500eV)変化すると, 共鳴ピークからずれてしまい, 中性子捕獲面積の大きさは半分になってしまう。

(5.19) 式から, マクロンが 1.758×10^7 周した時であることが逆算でき, それまでに要する時間は, 3.167時間である。 H_2 ガスとの弾性散乱を仮定すると約3時間で10%程度エネルギーを失ってしまう。

マクロン・ビームと残留ガスとの衝突は重要な問題である。解決策としては, 超高真空を達成するか電場で運動エネルギーを与えてやることが考えられる。

Energy loss of MACRON

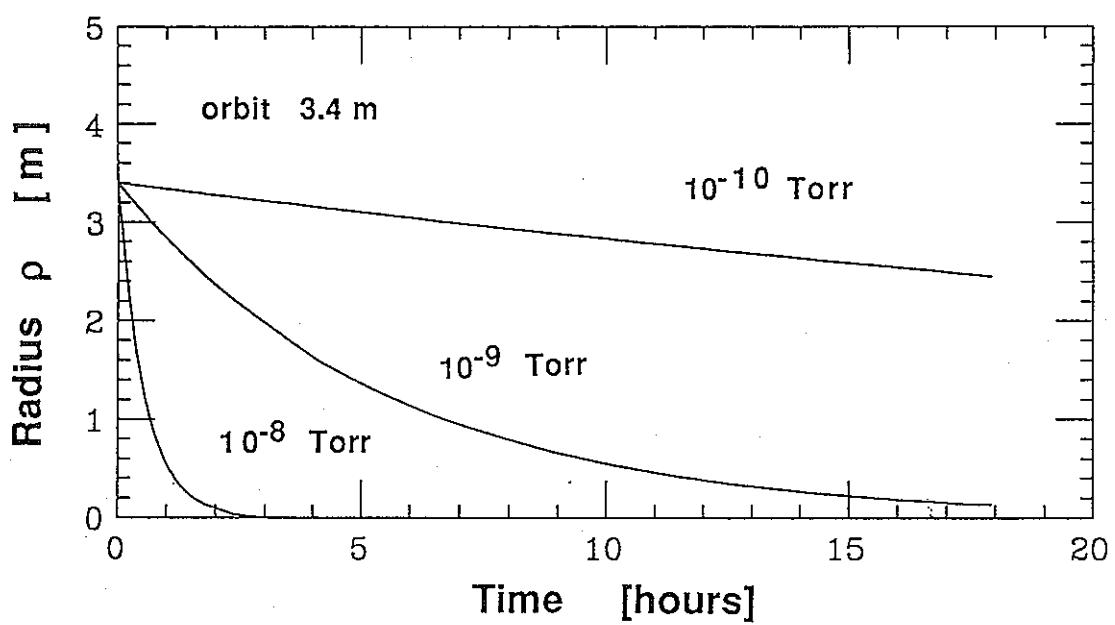
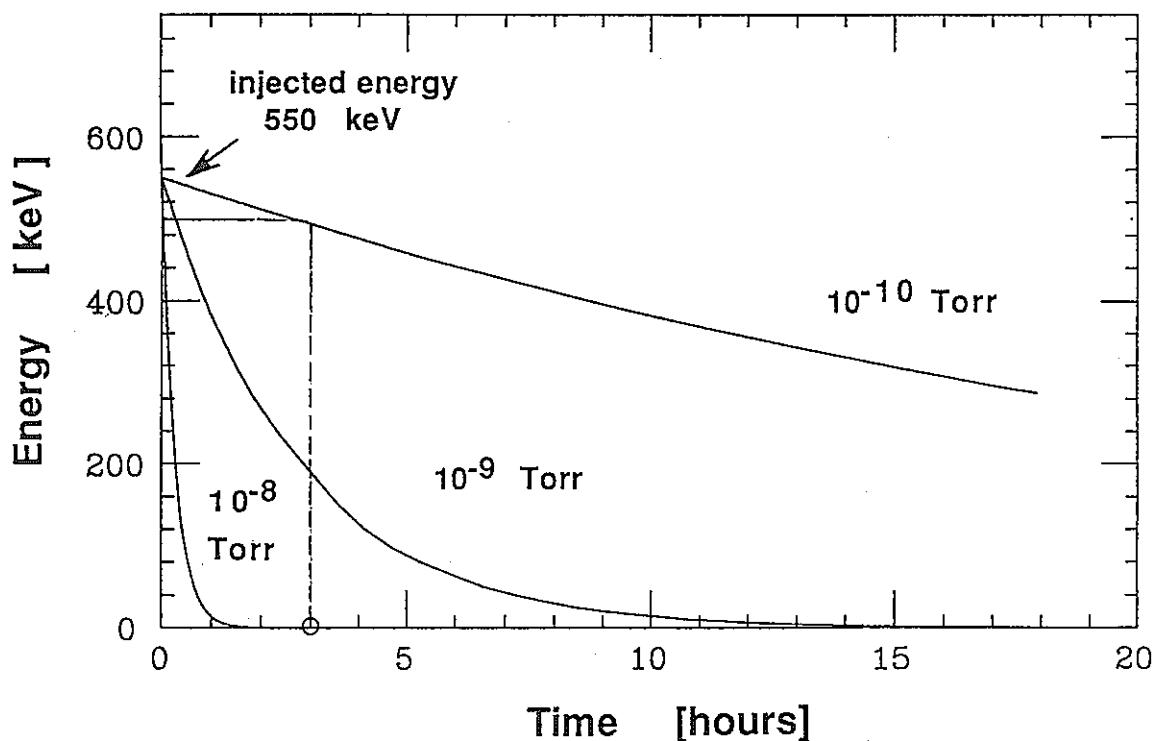


図20 真空度を 10^{-8} , 10^{-9} , 10^{-10} [Torr]とした場合のマクロンのエネルギーの損失と軌道半径の減衰を周回数でプロットしたもの

5.4 空間電荷効果による不安定性

電子及びイオンは電荷を持つために電界あるいは磁界の作用でその軌道を自由に制御できる。しかし、この電荷のために相互に反発し合い、ビーム径を増大させるなどの効果が現れる。

<<ビームの特性は最終的にはこれで決まる。>>

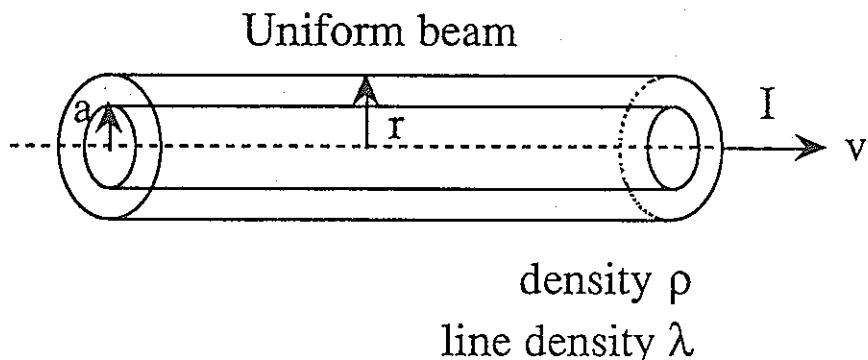


図21 円形ビームのspace charge force

一様ビームを仮定する。密度 ρ 、線密度 λ とすると、

$$\text{電流} \quad I = \lambda ev, \quad (5.20a)$$

$$\text{線密度} \quad \lambda = \rho(\pi a^2). \quad (5.20b)$$

ここで、 $r < a$ の場合、

$$\text{Gauss' Theorem} \text{より} \quad E_r = \frac{e\lambda}{2\pi\epsilon_0 a^2} r, \quad (5.21)$$

$$\text{Ampe' re の定理} \text{より} \quad H_\phi = \frac{\lambda ev}{2\pi a^2} r, \quad (5.22)$$

よって、Lorentz 力は、

$$F_r^1 = \frac{e^2 \lambda}{2\pi a^2 \epsilon_0} \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) r = \frac{e^2 \lambda}{2\pi a^2 \epsilon_0} \frac{1}{\gamma^2} r. \quad (5.23)$$

となる。

空間電荷による発散力は、相対論的な場合 $\beta \sim 1$ でも小さくはない。

では、我々のマクロン・ビームについて空間電荷効果 (space charge effect) の問題を定量的に議論しよう。

マクロン・ビームが図22のような内径20 [cm] のドーナツ管に一様に分布していると仮定する。

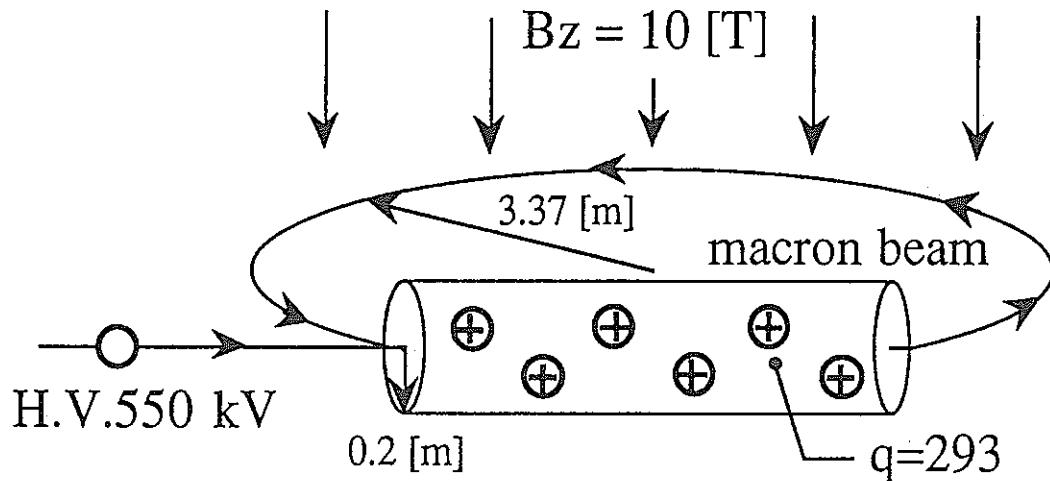


図23 マクロン・ビームの形状

リングの体積Vは、

$$V = \pi r^2 \cdot 2\pi R = 2.684 [\text{m}^3].$$

であり、このリング内にマクロンが一様分布しているとすると密度ρは、

$$\rho = 3.814 \times 10^{17} [\text{/m}^3].$$

となる。

ここで、リング表面での電場と磁場を考える。

$$E_r = \frac{qe\lambda}{2\pi\epsilon_0 r} = \frac{qe\rho\pi r^2}{2\pi\epsilon_0 r} = \frac{qe\rho}{2\epsilon_0} r = 2.044 \times 10^{11} [\text{V/m}]. \quad (5.24)$$

$$B_\phi = \mu_0 H_\phi, \quad (5.25)$$

$$= \frac{\mu_0 q e \rho v}{2} r = \frac{q e \rho v}{2 \epsilon_0 c^2} r = 7.334 \times 10^{-2} [\text{T}].$$

電界による力F_E、磁場による力F_Bは、それぞれ

$$F_E = qe E_r = \frac{q^2 e^2 \rho}{2\epsilon_0} r = 9.597 \times 10^{-6}, \quad (5.26)$$

$$F_B = qev B_\phi = \frac{q^2 e^2 \rho v^2}{2\epsilon_0 c^2} r = 1.124 \times 10^{-13}. \quad (5.27)$$

したがって、力の比は、

$$\frac{F_E}{F_B} = \frac{c^2}{v^2} = \frac{1}{\beta^2} = 8.443 \times 10^7 . \quad (5.28)$$

となる。

電界による力はビーム径を増大させる方向に働き、磁場による力は収束させる方向に働く力（ピッチ力）である。(5.28)式から、マクロン・ビームはすぐに発散してしまうだろう。

もし、この発散力を磁場で押さえ込むとすれば、その磁場の強さ B_{ext} は、

$$B_{ext} = B_\phi \times \frac{F_E}{F_B} = 6.19 \times 10^6 [T] . \quad (5.29)$$

と見積もられる。このようなポロイダル磁場成分を達成することは不可能である。そこで、発散力をおさえるためには中性化電子が必要である。

■ビームの空間電荷を電子で中和する試み。

電子の密度 N_e 、マクロン粒子の密度 N_m とし、ビーム径 r_0 、速度 v とすれば、電子とマクロンの空間電荷によってでき r の位置の電界は、

$$E_r = \frac{e}{2\varepsilon_0} (N_e - N_m)r , \quad (5.30)$$

ビームの空間電荷が電子でほぼ中和されていれば $N_e = N_m$ であるから、ビームに働く径方向の力はなく、ビームは慣性に従った運動をすることになる。

ビームの空間電荷にたいして電子の電荷が極めて高い $N_e \gg N_m$ の場合には、

$$E_r = -\frac{eN_e}{2\varepsilon_0} r . \quad (5.31)$$

であるから運動方程式、

$$mr' = eE_r , \quad r' = v^2 \frac{d^2r}{dz^2} . \quad (5.32)$$

から

$$\frac{d^2r}{dz^2} = -\frac{eN_e}{4\varepsilon_0 V} r . \quad v : \text{加速電圧} \quad (5.33)$$

$Z=0, r=r_0$ とすれば,

$$r = r_0 \cos \left(\left(\frac{eN_e}{4\epsilon_0 V} \right)^{1/2} z \right). \quad (5.34)$$

すなわち、中性化電子の密度が高ければ、通過ビームは収束性に向かう。

前述の考察により、エネルギー100keVの電子を入射する場合。

入射する電流の大きさは、

$$I_e = q \times e\rho(\pi r^2)v = 3.7 \times 10^8 [A]. \quad (5.35)$$

となる。

この中性化電子をマクロン・ビームの軌道付近に閉じ込める必要がある。

そのために、マクロンの正電荷のつくるクーロンポテンシャルによって電子をトラップさせることを考えた。

ビーム径 a 、リングの内径 r_0 、ビームの単位長さ当たりの粒子数 λ [/m]

$r < a$ の場合、Gauss' theoremにより

$$E_r = -\frac{e\lambda}{2\pi\epsilon_0} \frac{r}{a^2}, \quad (5.36)$$

$r > a$ の場合、

$$E_r = -\frac{e\lambda}{2\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}, \quad (5.37)$$

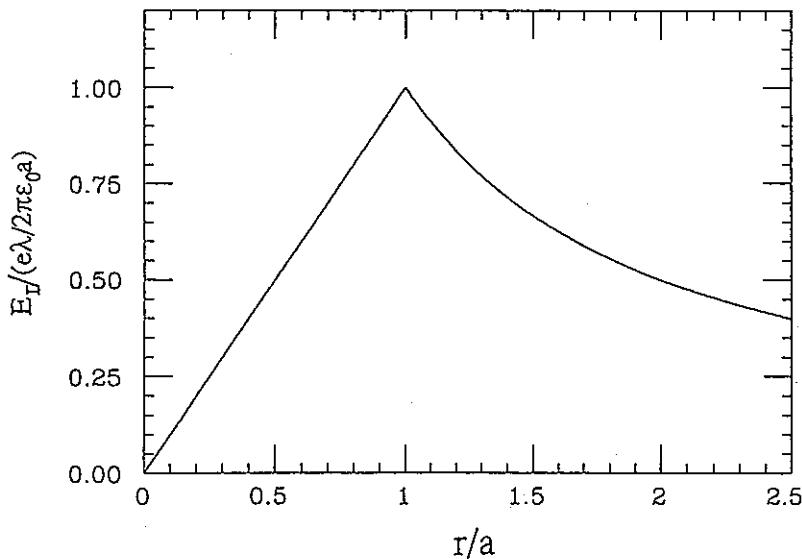


図23 ビームの作る電界

また、ビームの作るポテンシャルは、

$$V = \frac{e\lambda}{2\pi\epsilon_0} \left(\frac{r^2}{2a^2} - \frac{1}{2} + \log \frac{a}{r_0} \right), \quad r \leq a, \quad (5.38)$$

$$V = \frac{e\lambda}{2\pi\epsilon_0} \log \frac{r}{r_0}, \quad r \geq a, \quad (5.39)$$

となる。図24に (5.38), (5.39) 式を図示する。

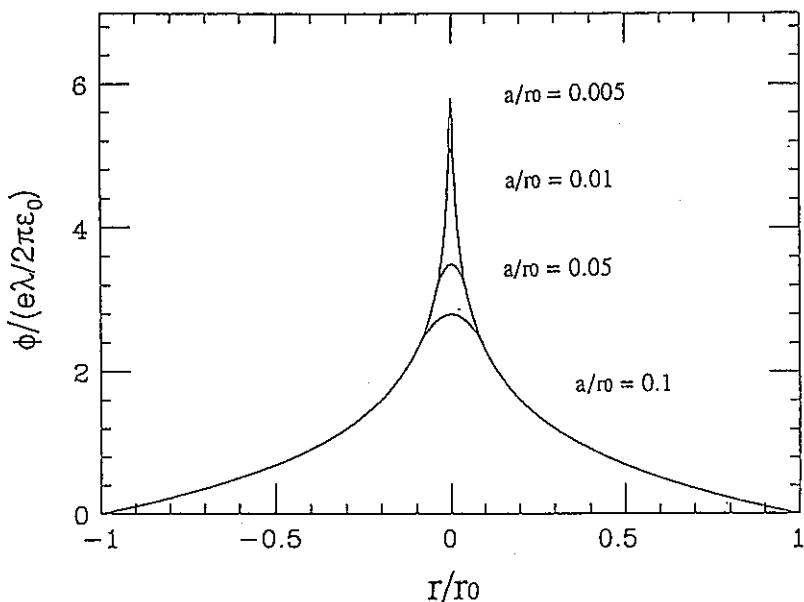


図25 ビームの作る静電ポテンシャル

電子はポテンシャルを乗り超えられるだけの運動エネルギーを持たない限りポテンシャルの井戸に捕獲される。軌道上の電子の蓄積が進と電荷の中性化によってポテンシャル井戸は浅くなり、トラッピングは抑制される。そして、ビームの電荷が完全に中性化されるともはや電子は蓄積されなくなる。

そこで、マクロン・ビームの正電荷による電子のトラッピングについて調べてみた。我々は出来るだけマクロンのクーロン反発力を抑えたいわけであるから、先の電場による発散力の考察から正電荷の密度を 10^{-6} 倍まで希釈した状態で、電子を入射した場合の振る舞いを追ってみた。（図25 参照）

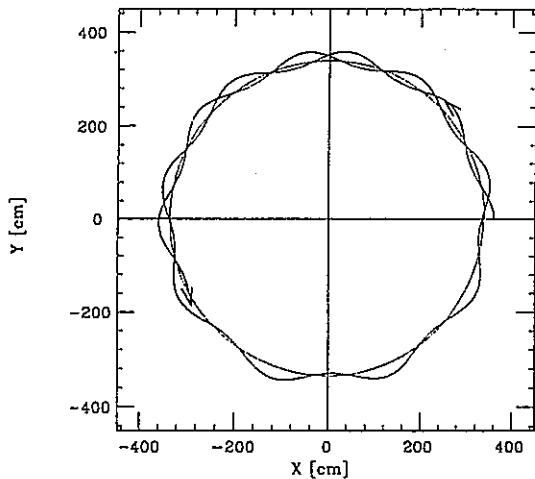


図25 中性化電子の平衡軌道付近でのトラッピング

このように、電子は10 [T] の強磁場によりスパイラル運動をしながらマクロンの平衡軌道の付近を自由振動（ベータトロン振動のタイプ）することが分かった。このことにより、入射電子が効果的にマクロン・ビームを中和することが期待される。また、電子の入射について、軌道から20 [cm] 離れた場所から入射した場合を図26に示す。

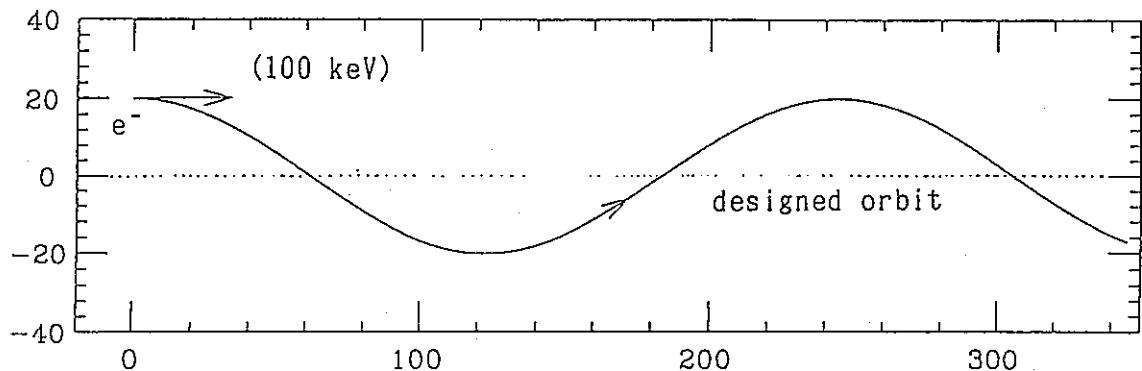


図26 中性化電子の入射

電子が入射位置を振幅とする単振動（実線上では、電子は小さな激しいスパイラル運動をしている。ラーマー半径は0.1 [mm]程度）をして、ビーム内を進んで行く様子が分かる。ビームの外苑に電子をスパイラルさせておけば、必要に応じて電子は中性化を行う。つけ加えるに、ここまで中性化を行えばマクロン・ビームは、数テスラのポロイダル磁場（シミュレーションでは、6.19 [T]が必要だった）で閉じ込めることができる。

以上のように、マクロンの正電荷を利用して中性化電子を閉じ込める。実際には、マクロンを少し入射しては次に電子を入射する、またそれを繰り返すというようにして、ビームを中和しながら装荷量まで入射を続けていくという方法が考えられよう。

第6章 ま と め

■中性子共鳴捕獲による核分裂生成物の核種変換(transmutation)が、動標的(Moving Target)の概念により可能である。

放射性廃棄物の処理方法の一つの可能性を示すことができた。

■ ^{99}Tc が低いエネルギー領域に中性子捕獲断面積に鋭い共鳴ピークが存在することに着目して、原子核に照射する中性子のエネルギーを制御する代わりに、原子炉の熱中性子場の中に原子核を加速することにより ^{99}TC の実効半減期を 2.1×10^5 年から14時間に短縮することができる。

Moving Taragetの概念により高い消滅処理速度が得られる。

■Moving Target法を用いた消滅処理装置の実現可能性を、既成の技術の上に立って検討を行った。

① 共鳴エネルギーに等しいエネルギーを持った ^{99}Tc を10 [T] の強さを持った偏向磁石を用いれば、平衡軌道3.4 [m] となり原子炉の周りを周回させることができる。それにより原子炉からの熱中性子を利用しようというのである。

② 原子炉からの生成物発生速度と消滅速度とが平衡となるように処理装置にターゲット量を装荷すれば、原子炉とのシステムを考えることができる。

③ ^{99}Tc を微粒子にして帯電させることにより加速する技術は、イオン源工学の技術が応用されよう。半径 $1\ \mu\text{m}$ のオーダーのNi微粒子を高電圧に保持された炭素ファイバーと接触させることにより帯電させ、静電的に加速するという実験が以前なされている。

④ マクロン・ビームの閉じ込め用のミラー磁場は、中心領域の磁場の大きさが40 [T] 程度の高磁界が達成されなければならず、実現性は薄い。

しかし、中心領域は極小磁場であるのでこのポテンシャルの低い部分に中性化用の電子をもトラップさせることができる。したがって、高磁界が達成されれば、MIGMA-cellのようなミラー磁場はMoving Target法の一つの解答となり得るであろう。

⑤ Mavig Target法の蓄積リングには、360° 偏向電磁石をもちいた弱收れん加速器のタイプが有望である。達成されるべき磁場強度は、9.7~10.3 [T] であるので、十分現在の核融合に用いられる超電導電磁石の技術で作成可能である。

1945年、D. W. Kerst らはこのような弱收れん磁石を用いて電子の20万回転のベータトロン加速に成功していることを言及しておく。

■蓄積リングについて幾つかの問題点の議論

① 消滅処理したい核分裂生成物を⁹⁰Tc以外の核種に選ぶと、消滅処理装置の仕様、即ちターゲットの加速エネルギー、偏向磁場強度などを全く変更しなければならない。一つの核種に一つの仕様が必要である。

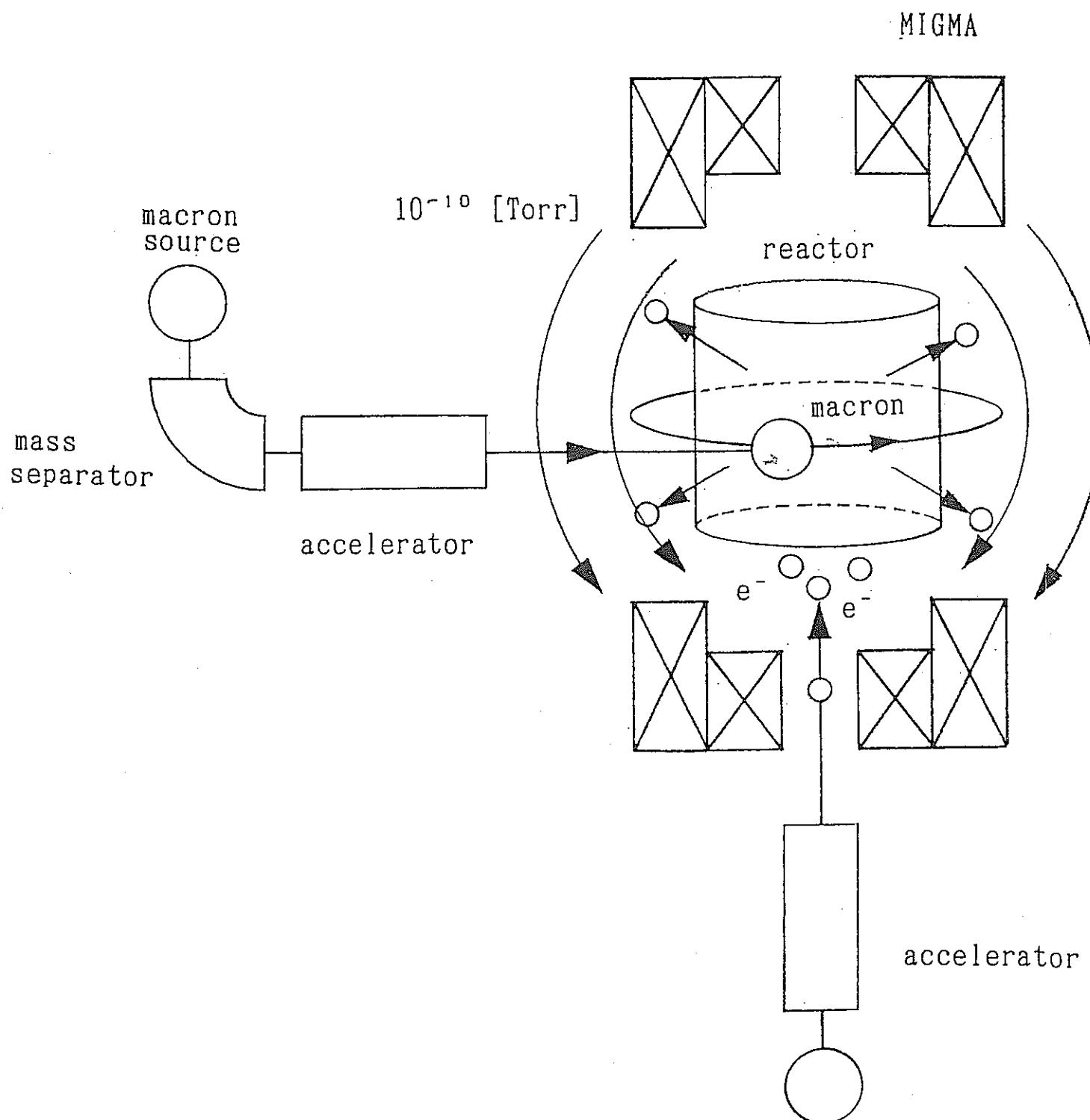
② マクロン・ビームの装荷量、及び速度から見積もられるビーム電流の大きさは、 10^4 [A] と大電流である。我々は、これを安定に14時間保持しなければならない。ビームの損失は重要な問題である。

③ 本研究では単一粒子軌道のみを議論したが、実際はビームの集団的な多体効果、すなわち、残留ガスとの衝突、ビーム粒子同士の衝突などによって引き起こされる集団的不安定性を十分考慮した解析をしなければならない。

④ 我々の方法では、蓄積リングを原子炉の熱中性子場にさらしているわけであるから、それによる装置の劣化、電磁石の超電導特性の劣化が問題となってくる。また逆に、原子炉は蓄積リングの高磁界にさらされるのであるから、それによる炉自体の歪み、変形破損、運転時の炉の挙動の変化などが心配になってくる。

以上のように考察するものである。

■装置の構想■



ミラー磁場の一例として、制御核融合で検討されている "migmacell" に用いられている軸対称な磁場を利用することを考える。簡単な磁場形状は円筒座標を用いて次式で与えられる。

$$B_z = B_0 \left[1 - k \left(\frac{r}{R} \right)^2 + 2k \left(\frac{z}{R} \right)^2 \right],$$

$$B_r = -2k B_0 \frac{rz}{R^2},$$

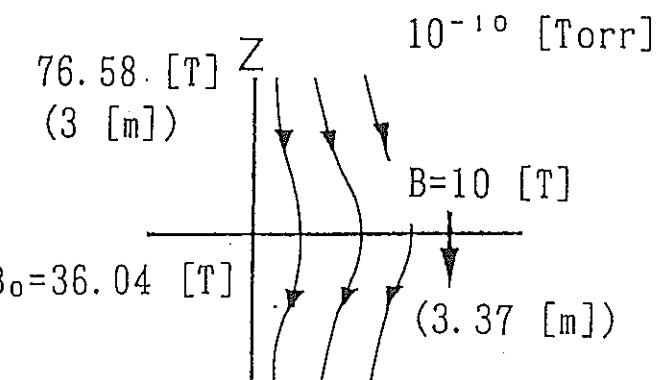
$$B_\theta = 0.$$

ここで、 B_0 : $r=z=0$ 中心での磁場

r : 磁場の軸からの距離

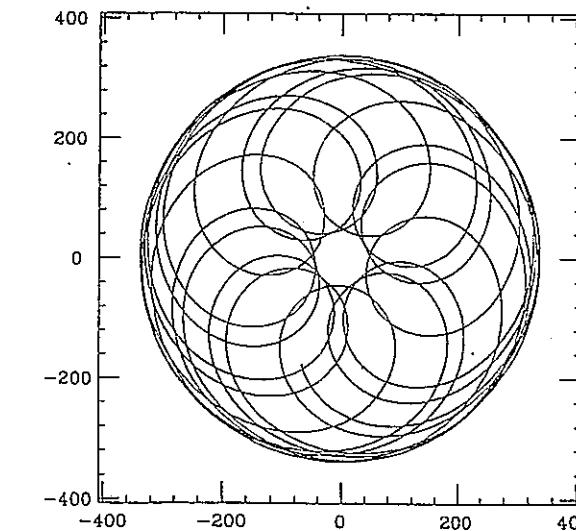
R : 磁場の物理的な大きさ

k : field index



マクロン用ミラー磁場

ミラー磁場中のマクロンの空間的な挙動を追った結果を Fig. 2 に示す。



ミラー磁場でのマクロンの軌道シミュレーション

図27 Moving Target 法システム I

■装置の構想■

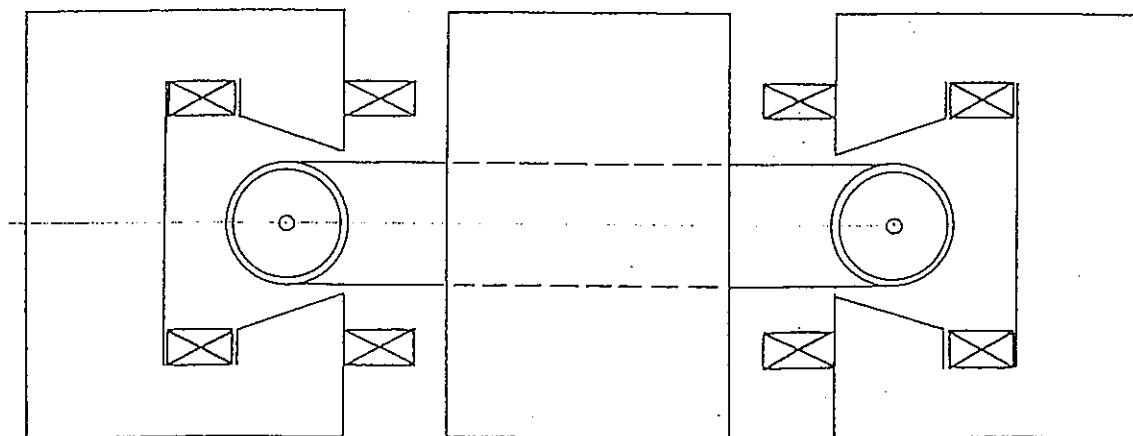
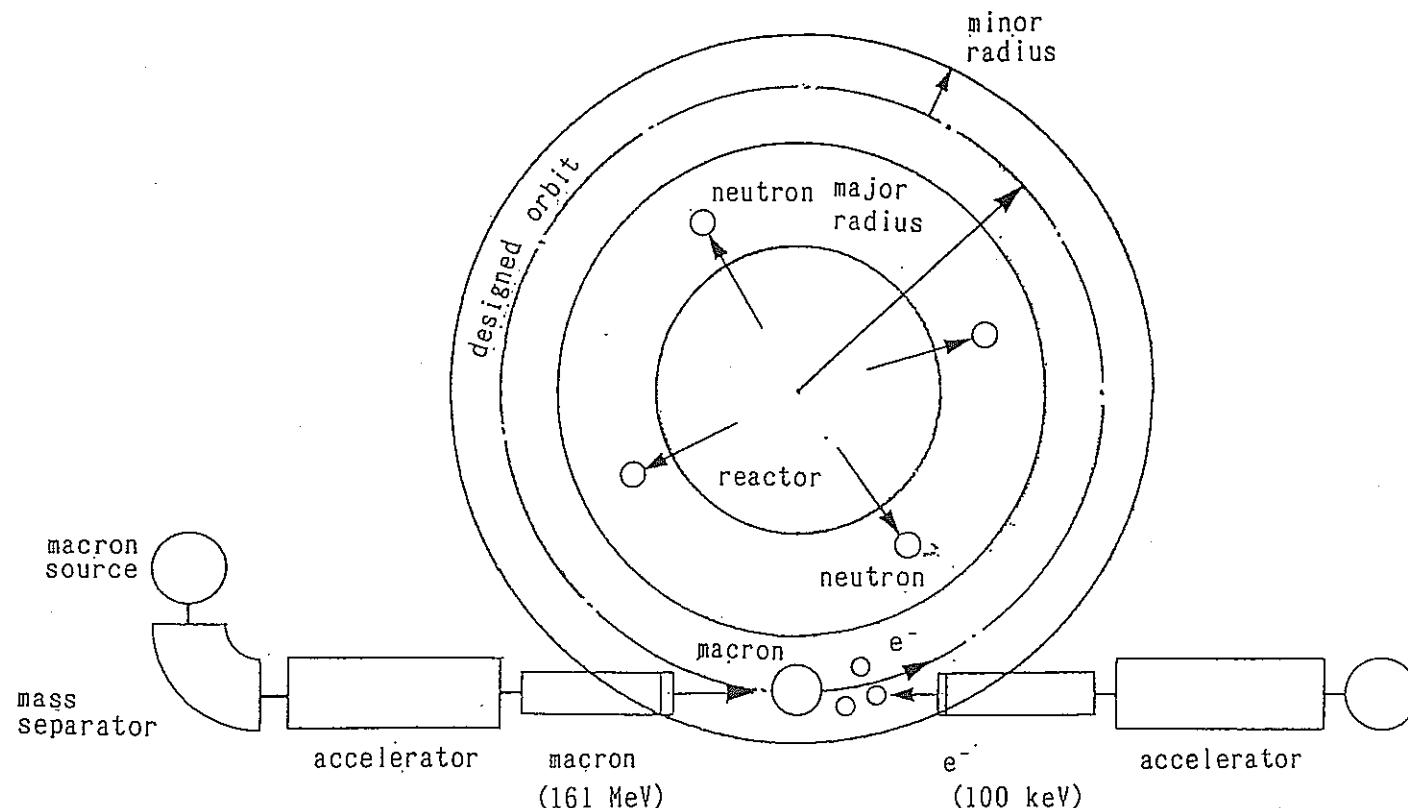


図28 Moving Target 法システム II

■蓄積リング■

ターゲット装荷量	0.5 mol (50 g)
閉じ込め時間	14 hours (τ_{eff})
軌道半径	3.37 m (for $B_0=10T$)
真空度	10^{-10} Torr

■microparticle (MACRON)■

粒子径	0.01 μm
粒子内の原子数	2.935×10^5
電荷数	293
印加電圧	550 keV

■中性子場■

中性子束	$10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$
エネルギー	Thermal

MACRON の運動エネルギー	161 [MeV]
速度	32.647 [km/sec]
蓄積電流	7.336×10^{-4} [A]

■弱収束磁場■

$$B_x = \frac{n B_0}{\rho} \frac{x}{r} z,$$

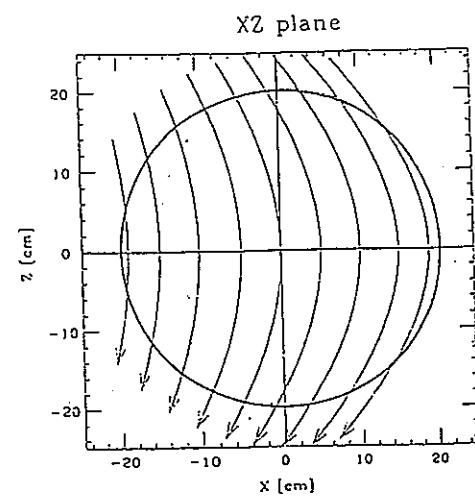
$$B_y = \frac{n B_0}{\rho} \frac{y}{r} z,$$

$$B_z = -B_0 \left(\frac{\rho}{r} \right)^n,$$

($\rho = 3.37$ [m], $B_0 = 1$ [T])

■磁極の形状■

$$z = z_0 \left(\frac{\rho}{r} \right)^n.$$



弱収束磁場の磁力線の様子

光によるN p の原子価調整試験

先端技術開発室

森 本 恭 一

第1章 序 論

現在の再処理工程において分離の対象となっている元素はU, Pu, Np等のアクチニドである。これらの原子価を制御しそれぞれを分離抽出することは再処理技術の開発において極めて重要である。しかし、これらアクチニドの化学的性質は相互に類似しており、よって化学的相互分離は比較的難しい。

現在、再処理ではU, Puの原子価状態におけるTBP(リン酸トリブチル)錯体の溶媒抽出の際の挙動の違いを利用する Purex法という化学プロセスを用いてUとPuの分離を行っている。このプロセスではU, Pu, Np, FPの混合硝酸溶液からU, Puを選択的に回収することには成功しているがNpなど一部の元素からの分離は必ずしも十分とはいえない。

◇Npの分離

現在のPurex法を用いたプロセスで使用されている抽出溶液のTBPはU, Pu, Npに関して分配係数が大きいものである。しかし本来、Purex法は使用済み燃料からUとPuを回収することを目的としているのでNpに関しては各工程でいろいろな原子価状態をとってしまい分離の対象となっているPu, UにNpが同伴してしまう。Pu, Uの品質の向上という面、またNpの半減期が214万年と長い α 放射体であることを考慮すればNpの原子価を制御し管理することは、Purex法をさらに発展させるために必要なことである。

◇再処理工程 (Purex法) における酸化還元反応

再処理工程におけるU, Pu, Npについての原子価状態をFig. 1に示す。またU, Pu, Npそれぞれの30%TBPと硝酸の間の分配係数をFig. 2(横軸: 硝酸濃度、縦軸: 分配係数)に示す。再処理工程でのU, Pu, Npの酸化還元反応をFig. 1にそって説明すると、まず使用済み燃料を溶解した硝酸溶液(約3 mol/l)中ではU, Pu, Npがそれぞれ U^{6+} , Pu^{4+} , Pu^{6+} , Np^{6+} , (Np^{5+})という状態で存在している。

(Co-extraction) 工程では溶媒抽出を行うことによってU, Pu, Npと高レベル放射性廃液の分離を行っている。ここではPuの抽出率を上げるために還元剤であるHAN(ヒドロキシルアミン: NH_2OH)を用いてPu (VI) をPu (IV) に調整している。

(Partition process) 工程ではプロセス内より抜き出したウランを精製して得たウラナスイオン(U^{4+})を加えそれぞれの原子価 U^{6+} , Pu^{3+} , Np^{5+} に調整し、Puの逆抽出を行ってUとPu, Npを分離している。この際、硝酸中に発生している亜硝酸はPu (III) を再酸化するので、還元剤であるヒドラジン(N_2H_4)を加えて亜硝酸の分解とPu (IV) の還元を行ってい

る。

(Valency adjustment) 工程と (Pu-Refining process) 工程ではNO₂, NOガスを吹き込みこの時点ではPu³⁺となっているものを酸化してPu⁴⁺, (Pu⁶⁺) に調整し, 溶媒抽出を行ってPuとNpの分離を行っている。

◇光化学の応用の意義

放射性廃液の処理プロセスは上記に示したように既に確立されたものとなっている。しかしこのプロセスを現在以上に環境影響, 信頼性, 安全性, 経済性に関しての向上を図るために, 新技術の導入を考えることは有意義なことであり, ここに光化学の利用が期待される。

光酸化還元法を用いる利点としては

- (1) 酸化還元試薬の代わりに光による酸化還元反応を利用するため廃棄物量を低減できる。また高レベル廃液中から資源物質を回収することにより廃棄物として処分される元素量を低減できる。
- (2) Np, RuなどU, Pu製品流に同伴する可能性のある元素の濃度プロファイルを制御できることからU, Puの品質管理を高度化できる。
- (3) 化学試薬の代わりに光のエネルギーを利用するためプロセスが単純になり装置をコンパクトにできる。また高い経済性も期待できる。
- (4) レーザーのように単色性に優れている光源を使用する場合, それぞれの元素の選択性が向上する。
- (5) レーザーのように直進性の高い光源を用いるとレーザー発生装置を反応容器から距離的に引き離すことから遠隔制御性に優れている。
- (6) 現在使用している試薬については, 次のような問題点があげられている。
 - ① NO, NO₂ガスによる有機溶媒の劣化。
 - ② Fig. 1 の (Partition process) 工程ではPu (IV) の還元のために化学量論以上のU (IV) が必要とされ, その結果U同位体組成の変化が問題となる。

というものが挙げられる。

光による原子価の制御を行う場合, 第一にそれぞれの元素に関する硝酸溶液中の酸化還元平衡, 酸化還元機構, 反応速度の考察の必要がある。Pu, U, Np, その他FP(Fission Products) の光化学については十分なデータがそろっておらず, またそれぞれの反応速度や酸化還元のメカニズムについての研究もあまり行われていない。

また光化学を再処理に応用する場合, 個々の金属に関する光化学データがそのまま使えるわけではなく光によるFP, 硝酸溶液, TBP有機溶媒の反応, 放射線による水, 硝酸, 有機溶媒の分解, 共存するすべての物質 (HAN, ヒドラジン, ウラナスイオンetc) に対して光吸収, 酸化還元反応の競合による効果 (速度論的な知見) を考慮しなければならない。

本研究では現在、それぞれの元素（主にPu, Np）についての硝酸溶液中の光による酸化還元反応の機構を解明するための基礎試験を行っている。

第2章 これまでに行われてきた試験

これまでにPu単体, Np単体, Pu, Npの混合溶液, Pu, Am, Npの混合溶液, についての光照射試験が抽出クロマト法を用いて行われている。(抽出クロマト法については後で説明する。)

☆Table 2にPuの光照射試験と試験条件(硝酸溶液濃度, 光照射強度, 混合した元素の種類, 還元剤の量)と試験Noの表をあげる。

他の条件としては

- Pu, Npの初期濃度はすべて $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ に調整。
- 温度による影響をなくすため溶液温度はすべて 20°C で恒温状態とする。
- 光源にはすべて水銀ランプを使用。
- 還元剤はすべてHAN, ヒドラジンを使用。

となっている。

☆Fig. 12に試験データを示す。

☆Table 3のH3にNpの光照射試験の試験Noと試験条件を示す。

ここでは原子価調整をしなかったサンプルとHAN, ヒドラジンによって原子価を調整したサンプルについての光照射試験を行っている。

☆Fig. 13に試験データを示す。

◇この試験の結果としては

- Puについて:
- Pu (III) は光照射によってPu (IV) を経てPu (VI) まで酸化される。
 - Pu (III) は光照射において硝酸濃度が濃い方がPu (IV) になり易くPu (VI) になりにくい。

Npについて:

- Npは光照射によってNp (V) に調整される。

◇この結果よりつぎのような考察が得られている。

- Pu (III) からPu (IV) への反応は硝酸濃度が濃いと放置しておいても変化するが光照射により発生する励起硝酸イオンによって加速されると考えられる。
- Pu (IV) からPu (VI) への反応は光照射による酸化因子の発生が考えられないため光による直接酸化であると考えられる。
- Npが光照射によってNp (V) で安定するのは試験に使った水銀ランプの発行スペクトル (Fig. 3)の範囲にNp (V) の吸収波長 (Fig. 4, Table 1)である980nmを含む波長帯が存在しないためNp (V) から変化しないと考えられる。

◇今日はこれまで行われてきた試験の結果をふまえて引き続きNp光照射試験を継続した。

現在行っているNpの試験の概要を説明する。

- (1) Np (V) の不均化反応を起こさせるため光源にNp (V) の吸収波長付近で発振する半導体レーザー ($\lambda = 980\text{nm}$, $\phi = 10\text{mm}$, $P = 21\text{mW}$) を用いた照射試験。

試験 No : H4-Np-L1～H4-Np-L7

試験パラメータ：レーザーの照射時間に対する原子価存在割合。

- (2) 既に水銀ランプを用いた照射試験においてNp (V) が増加するということが分かっている (Fig. 13の試験No : H3-Np-L1～H3-Np-L2)。これについては二種類の考察がある。

- ① Np (VI) が直接光によって励起されNp (V) に調整された。
- ② 光励起されて亜硝酸になった硝酸がNp (VI) を還元, Np (IV) を酸化しNp (V) に調整した。

そこでこの原子価調整のメカニズムを明確にするため水銀ランプの照射光を全波長の光と 400nm以下の波長 (硝酸の吸収波長 : Fig. 5) をカットした光についての照射試験。

試験 No : H4-Np-L8～H4-Np-L9

試験パラメータ：水銀ランプを照射する際に水銀ランプの波長を全波長照射する試験 (4H-Np-L8) と硝酸の吸収波長 ($\lambda > 400\text{nm}$) を排除した光での照射する試験 (4H-Np-L9)

第3章 試験装置（抽出クロマト法、分光光度法）

試験は抽出クロマト法と分光光度法の2種類の測定方法を用いて行った。

○光照射装置

装置図はFig. 6（水銀ランプと半導体レーザー）に載せる。装置は水銀ランプの入った防爆型ランプハウスと恒温装置のついたスターラー、石英セルから構成されておりそれぞれは下記のような仕様となっている。照射熱量は照射を始める前に石英セルの位置においてパワーメータで照射パワーを測定し、この照射パワー (W/cm^2) に照射時間 (sec.) を掛けて算出している。

装 置

◇石 英 セ ル：分光器用栓付スタンダードセル (UV用)

光路長：10mm

材 質：合成石英

◇照 射 装 置：・水銀ランプ点灯装置 (WACOM製)

超高压水銀ランプ：BMO-250DI

点 灯 用 電 源：KSXG-501MHW

ランプハウス：HX-500/SR

・半導体レーザー (スペクトラフィジックス製)

半導体レーザー素子：SDL-6302-HI

CW 出 力：50mW

(照射時のセル付近での出力は20mW程度)

出 力 波 長：980±5 nm

出 力 部 口 径： $\phi = 10\text{mm}$

レーザー素子用ヒートシンク：SDL-801-H

半導体レーザー用電源：SDL-800

CW用 出力200mW対応

◇ス タ ー ラ ー：温度調節装置付きスターラー

(半導体クーラーで石英セルをはさみこんだもの)

(1) 恒温部

① 温 度 範 囲： $-10 \sim 80^\circ\text{C}$

- ② 調節温度精度 : $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$
- ③ 冷却部材質 : 半導体素子
- (2) 攪拌部
 - ① 攪拌量 : 1 ~ 10ml (磁石の吸着力 : 3 kgf)
 - ② 回転数 : 100 ~ 2500 rpm
- (3) 制御部
 - ① 溫度調節器
 - ・溫度設定範囲 : -10 ~ 80°C
 - ・調節器感温部 : Pt100 3線式
 - ・溫度制御精度 : $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 以内

◇パワーメーター : •水銀ランプ用 : 201型パワーメーター (コヒーレント社製)

- (1) センサーへッド
 - ① センサー : 熱電対 (U. S. 特許No3596514)
 - ② 波長範囲 : 300nm ~ 30 μm
 - ③ 最大耐久出力密度 : 200W/cm²
- (2) システム
 - ① 応答時間 : 0.9秒
 - ② 誤差 : $\pm 0.5\%$ (10.6 μm)
 - ・半導体レーザー用 : MC2500 (サイエンティック社製)
 - ① SPECTRAL RESPONSE : 0.25 ~ 35 μm
 - ② AVERAGE POWER(max) : 10W
 - ③ MINIMUM RESOLUTION : 10 μW/μJ
 - ④ POWER DENSITY(max) : 200W/cm²
 - ⑤ PEAK POWER DENSITY(max) : 1 MW/cm²
 - ⑥ SINGLE PULSE ENERGY(max) : 10J
 - ⑦ ENERGY DENSITY(max) : 1 J/cm² ~
 - ⑧ PRECISION : < 1 %
 - ⑨ ACCURACY : 3.0 %
 - ⑩ RESPONSE TIME : 3 sec

○抽出クロマト装置

抽出クロマト装置の装置図をFig. 7に載せる。この装置は光照射試験において、Pu, Np, Uの原子価を分離し、各元素原子価を定量するものである。装置は液クロポンプ、抽出カラム、フラクションコレクター、α計測装置から構成されておりそれぞれの仕様は下記のとお

りになっている。

操作手順はマイクロシリンジによりいれられたサンプルは温度調節(30°C)された抽出カラムを通りフラクションコレクターによって分離され、60滴ずつ1滴/secの流速でそれぞれ鏡面加工されたステンレス製の皿20枚に振り分けられる。この皿を蒸発、乾固、焼き付け、除染をした後それを α 計測装置で α 測定を行い、そのデータをコンピュータに取り込み、グラフ化している。このデータとグラフの例をFig. 8, Fig. 9に示す。Fig. 8はそれぞれの試験毎の硝酸濃度(mol/l), 照射時間(min), 照射熱量(J/ml), 照射液量(ml)とそれぞれのフラクションNo, カウント数のデータである。Fig. 9はFig. 8からのデータより横軸にフラクションNo, 縦軸に α カウント数より求めた原子価の存在割合をとったグラフである。

このFig. 8のデータ, Fig. 9のグラフはPuのものである。Fig. 9のグラフにおいて、山が2個あるがこれはフラクションNoの小さいほう(TBPの分配係数の低いもの)からPu(III), Pu(IV)のものとなっている。この間にPu(VI)の山が現れるはずだがこの試験では原子価を調整しているのでほとんどVI価は存在していない。このそれぞれの山の α カウント数の合計よりそれぞれの原子価の存在比を算出する。これを照射熱量毎にまとめるとFig. 9-2の3番目のグラフ(H3-L5)のような横軸に照射量、縦軸に原子価存在比をとったグラフが得られる。

装 置

◇抽出カラム：分離カラムの充填剤の調整は実験室で次のような手順で行っている。

アセトンに溶かしたTBPを、カラム担体と混合して表面に付着させ、ロータリーエバポレーターを用いてそのままアセトンをとばして担持させ、乾燥機で完全にアセトンをとばした後カラムに充填する。

カラム担体：ガスクロームQ(メッシュ：200～240)

TBP(リン酸トリ-n-ブチル)：特級試薬

◇液クロポンプ：島津製クロマト用送液ユニットLC-6A

(1) 定流量送液

① 流量範囲：0.1～5ml/min (10～500kgf/cm²)

0.1～9.9ml/min(10～250kgf/cm²)

② 流量設定確度：±2%または20μl/min(0.1～5ml/min)

③ 流量安定性：±0.5% (0.1～5ml/min)

(2) 定圧力送液

① 圧力範囲：10～500kgf/cm²(10kgf/cm²ステップ)

② サクションフィルター：5 μm

③ ラインフィルター : $2 \mu\text{m}$

④ 使用温度範囲 : $10\sim40^\circ\text{C}$

◇恒温循環水槽 : 普及型恒温槽リコーサーモスタッフ CB-500TS型

最大流量 : $13 \ell/\text{min}$

◇フラクションコレクター : SF-60L

◇ α 計測装置 : アロカ製JDC-862R2

• α シンチレーション検出器(窓付き) : ZD-451F

シンチレーター : ZnS(Ag) $53\text{mm}\phi \times 4\text{mm}$ t

光電子倍増管 : 7696 (浜松ホトニクス)

自然係数率 : 0.5cpm 以下

係数効率 : 15% 以上 (U_3O_8 標準線源について)

自動試料交換装置 : SC-756B

• ユニバーサルスケーラ : TDC-511

係数容量 : 6 枚

アンチコインシデンス : $50 \mu\text{sec}$

高圧設定方式 : ディジタル 4 枚

高圧設定精度 : $\pm 10\text{V}$

• プリンタ : EDP-111

◇検出効率 : 測定を行うごと標準Np試料 ($7.135 \times 10^{-3} \mu\text{ci}/20 \mu\text{l}$)を測定しこれより検出効率を求める。

○分光光度法

装置図をFig. 10に示す。装置はセルホルダーと分光光度計からなっておりその仕様は下記のとおりである。セルホルダーはグローブボックス内にあり、分光光度計はグローブボックス外にある。この間は光ファイバーによって情報の伝達を行っている。

装 置

◇分光光度計 : HITACHI330形自記分光光度計

測定波長範囲 : $187\sim2500\text{nm}$

波長設定範囲 : $185\sim2600\text{nm}$

波 長 精 度 : 紫外可視域 $\pm 0.2\text{nm}$

近赤外域 $\pm 1.0\text{nm}$

波長再現性 : 紫外可視域 $\pm 0.1\text{nm}$

近赤外域 $\pm 0.5\text{nm}$

測光正確度 (NBS930標準フィルタにて測定)

±0.002ABS (ABS0~0.5)
±0.004ABS (ABS0.5~1)
±0.3% T

測光再現性 (NBS930標準フィルタにて測定)

±0.001ABS (ABS0~0.5)
±0.002ABS (ABS0.5~1)
±0.1% T

安定度(ABS0) : 0.0004ABS/時 340nm

分 解 能 : 0.07nm (紫外可視域)
迷 光 : 0.0001%以下

第4章 試験経過&結果

○Table 3 にNpの光照射試験の試験条件と試験Noの表をあげる。

他の条件としては

- Npの初期濃度は全て 4×10^{-2} mol/lに調整。
- 実験系が温度の影響を受けないよう溶液温度は20°Cで恒温状態とする。

となっている。

◇半導体レーザーを用いた照射試験

Npの照射試験のデータを示す。

- 抽出クロマト法 : Fig. 13
- 分光光度法 : Fig. 14

このデータからは半導体レーザーの光でのNp (V) の不均化反応は観測されない。むしろ蛍光灯中で放置しておいたセル（暗反応）の方が原子価が変化している。

◇水銀ランプを用いた照射試験

Npの照射試験のデータを示す。

- 抽出クロマト法 : Fig. 13
- 分光光度法 : Fig. 15

以前の試験では水銀ランプの全波長照射では明らかにNp (V) が増加していたのに今回の試験ではかなりばらつきがある。

第5章 考 察

◇実験 1

半導体レーザーを使用した試験では不均反応は起こらないという結果になった。これは半導体レーザーの発振周波数のエネルギーが酸化還元電位をあまり多く変えられず不均化反応を起こすにはいたらなく、また多光子吸収を起こすには強度が足りないからと考えられる。

◇実験 2

水銀ランプでの試験ではあまり変化がなかった。これは試料のNp溶液が一度照射試験に使用した溶液を熱処理して再度使用しているので溶液の状態をしっかり把握できなかったため、うまく原子価の調整ができなかったものと考えられる。これについてはNpの濃度や純度の分かっているものでの試験によってより良い結果がえられるものと思われる。

◇分光光度法

分光光度法については再現性がなかったり0点調整に疑問があったりする。また光ファイバーを介しているのでその影響(光の減衰率、セルホルダー、光ファイバー、分光器の間のアライメントetc)についても曖昧になっており、このままでは定性分析、定量分析ともに正確なデータを得ることは難しい。このような理由により分光光度法に関しては信頼性のあるデータとは言い難く正確な分光として測定方法に加えるには改良の余地がある。

また測定対象であるNpの溶液が以前に光照射を行ったものを再度使用しているためその純度、性質などに関して不確かなところがある。これについては次回からは光照射試験を行う場合、試験前に純粋なNpのそれぞれの原子価についての吸収スペクトルをとってみる必要がある。

第6章 今後の試験概要

- 小型分光光度系を用いての分光光度法の改善

光ファイバーによる影響をなくするため防錆処理を施した分光光度計をグローブボックス内に搬入し情報伝達系統を電気信号によるものにする。

- Puについての光照射試験

以前に行われた試験においてPuの反応速度がどのようなファクターに起因しているのかを調べる。

- Npについての半導体レーザー、水銀ランプでの照射試験

紫外と赤外の光を2波長同時に照射しNp(V)と硝酸の酸化還元電位の電位差を広げNp(V)の不均化反応を起こす。

- Amについての半導体レーザー、YAG-DYEレーザーでの照射試験

Amの吸収波長500nmとHNO₃の吸収波長200～400nmの光を使っての2波長照射試験

- Pu, Npの光による原子価調整と相互分離試験

光酸化還元装置について光照射による実際的な抽出装置の検討（イメージ図：Fig.11）

- 選択励起による他のTRU元素の光化学挙動試験、溶媒抽出試験

光照射によるTRU元素の相互分離の可能性

参考文献

- (1) Enokida, Y., Suzuki, A.: NEUT Research Report 87-04 (1987)
- (2) Enokida, Y., Suzuki, A.: J. Nucl. Sci. Technol., 24, 859 (1987)

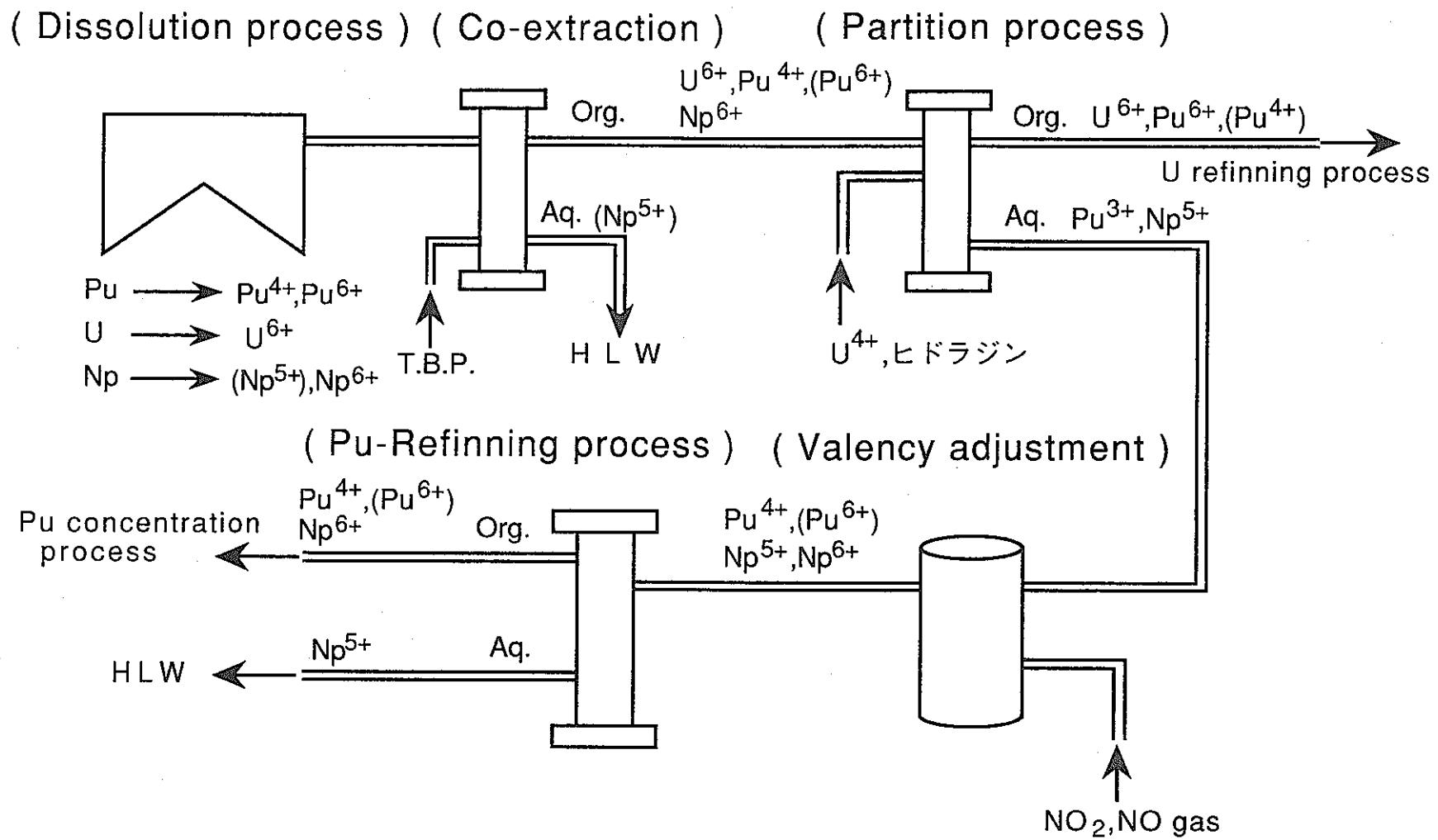


Fig. 1 Valency conditions of U, Pu and Np in the processes
of the reprocessing plant.

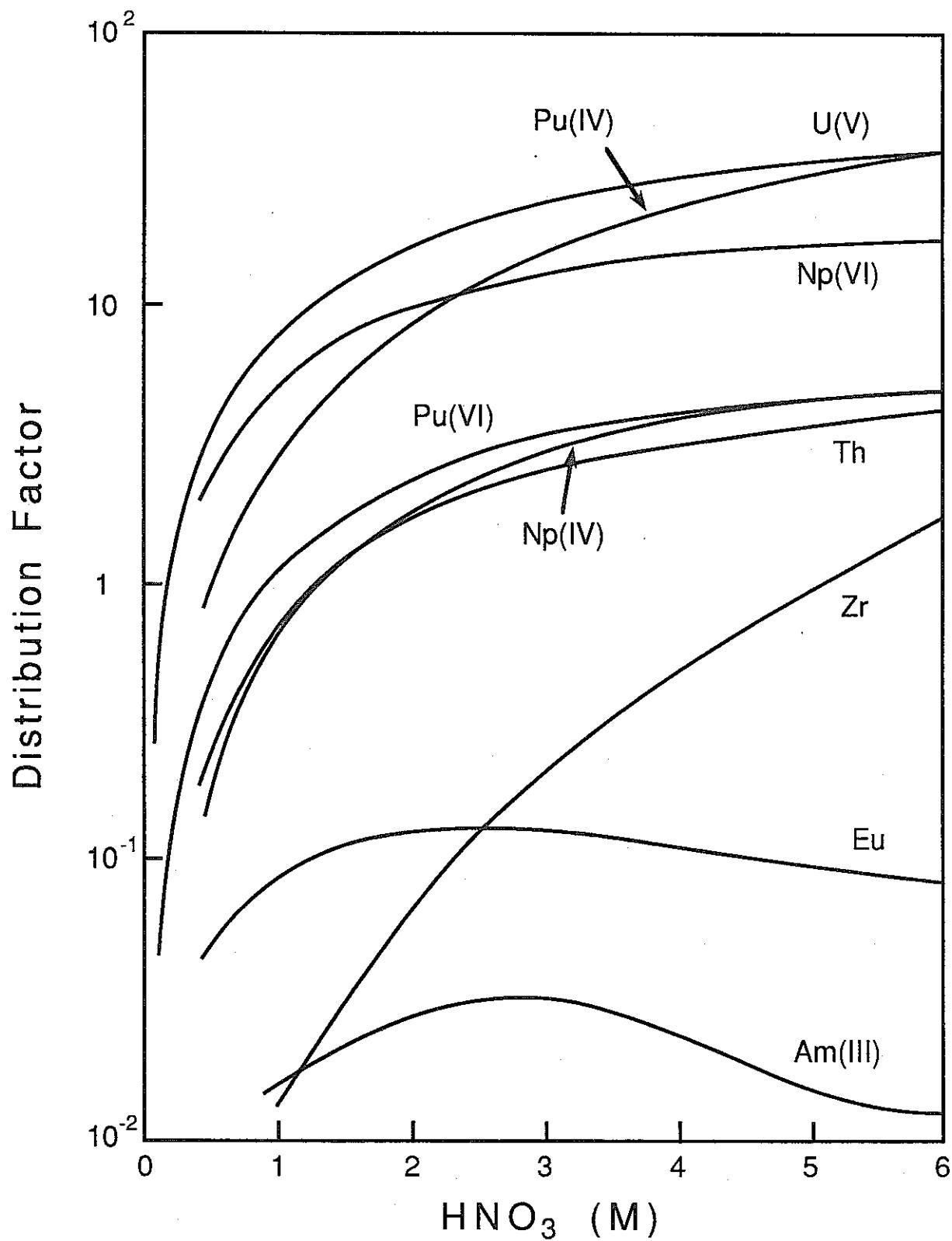


Fig. 2 Plutonium and Neptunium distribution coefficient between 30%TBP-dodecane and nitric acid

- 42 -

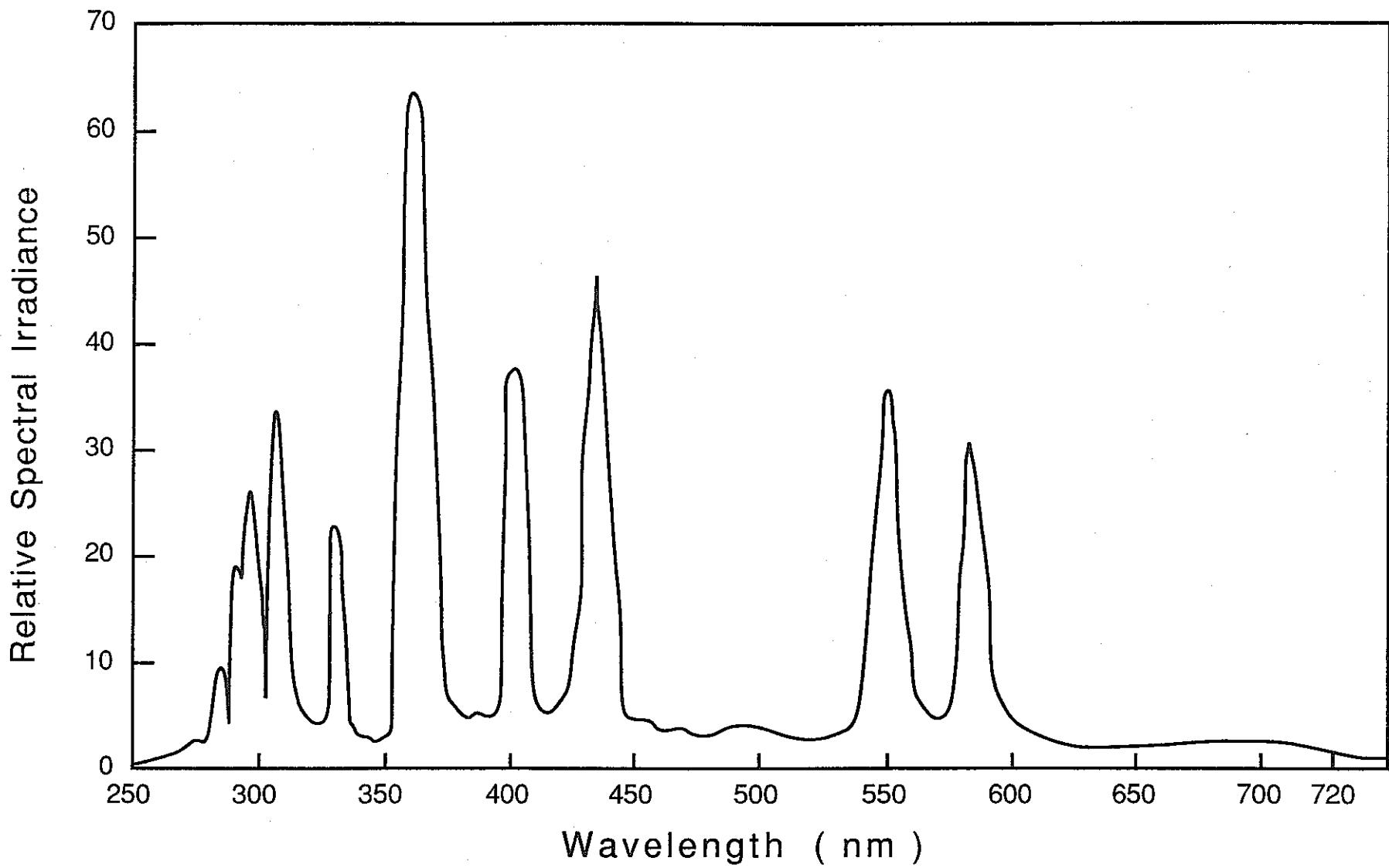


Fig. 3 Relative spectral energy distribution curve of Mercury Lamp

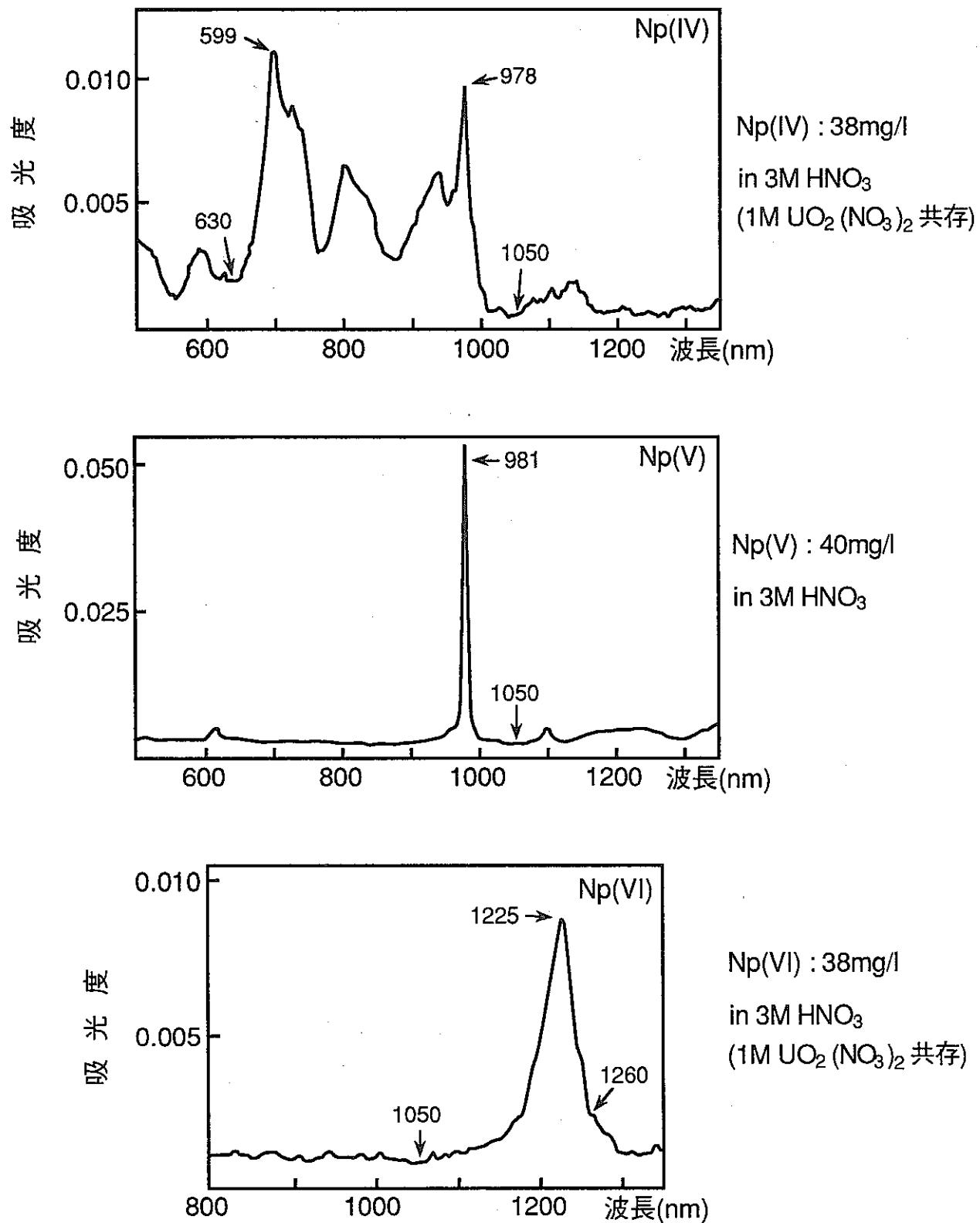


Fig. 4 ネプツニウムの吸収スペクトル

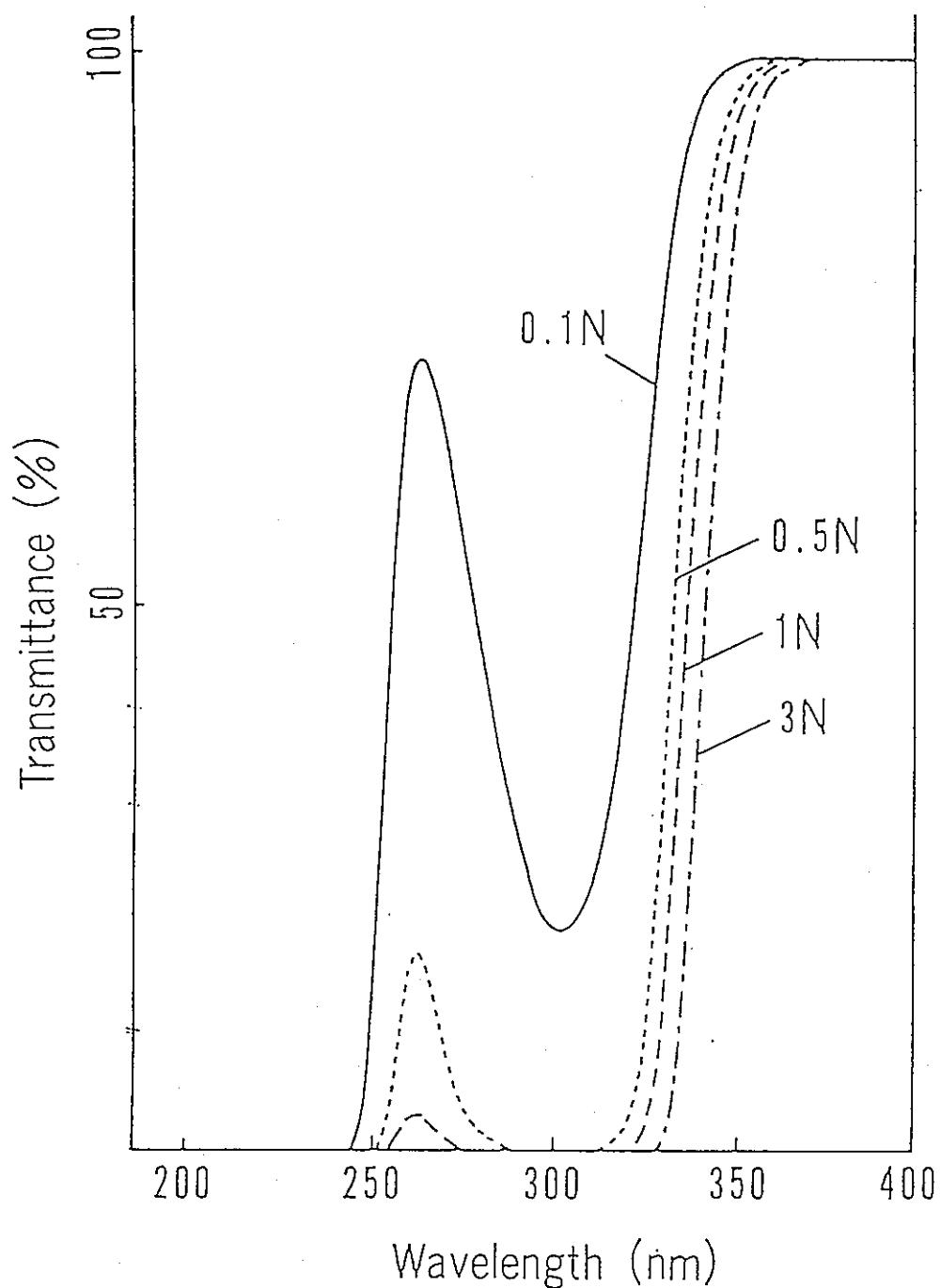


Fig. 5 Absorption spectrum of HNO₃
[HNO₃] = 0.1N, 0.5N, 1N, 3N

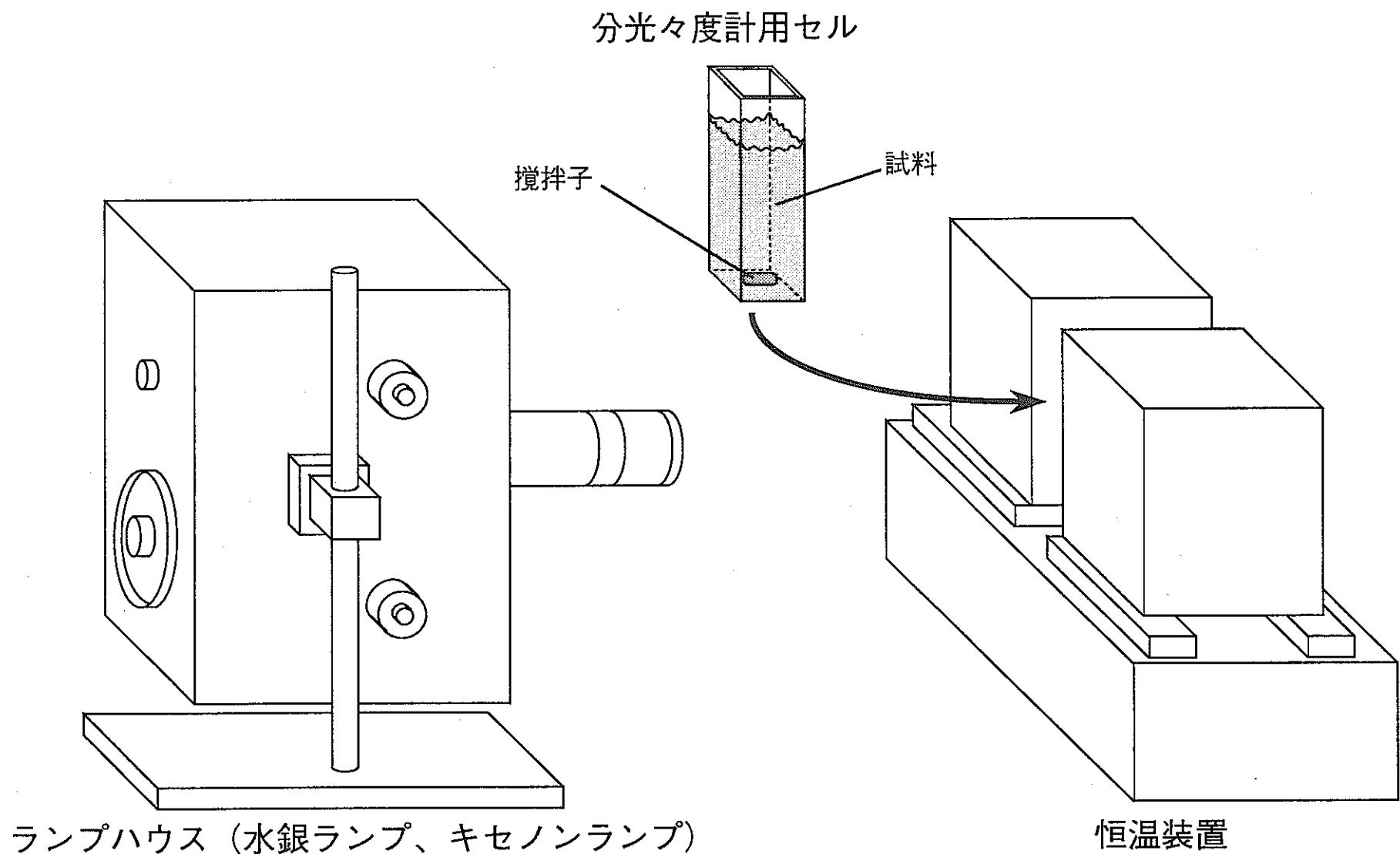


Fig. 6 光照射装置図

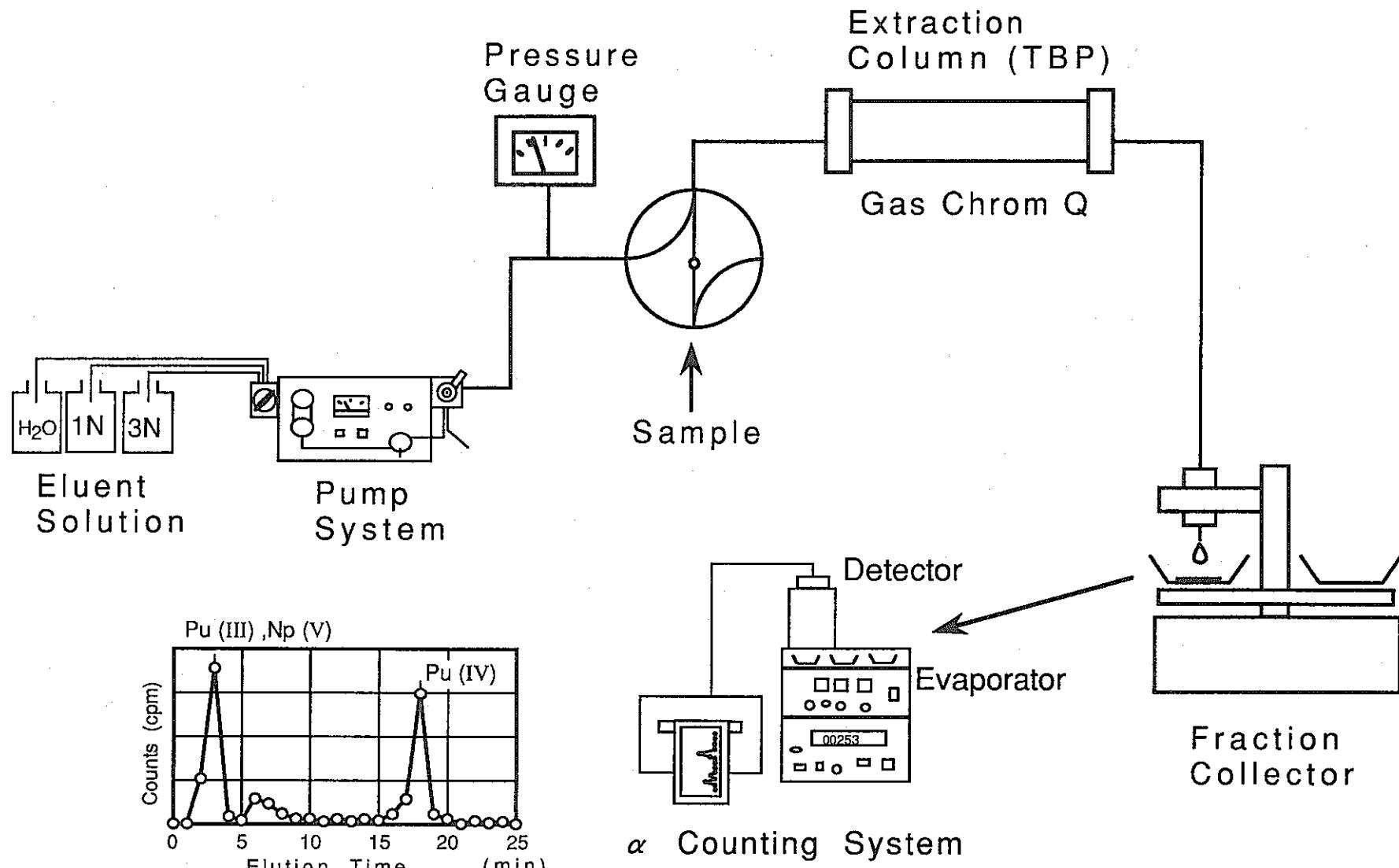


Fig. 7 Schematic diagram of extraction chromatography setup

No. L5-1	波量 (ml)	時間 (分)
	2	6
硝酸濃度 (M)	強度(%/c ml)	熱量 (J/ml)
3	1.5	270
		採取量 (μ l)
		50
<hr/>		
フラクション N	α カウント	%
1	15	0.0242561449
2	2255	3.6465071151
3	32338	52.29301423
4	705	1.1400388098
5	217	0.3509055627
6	214	0.3460543338
7	179	0.2894566624
8	175	0.2829883571
9	196	0.3169469599
10	163	0.2635834411
11	178	0.287839586
12	158	0.2554980595
13	190	0.3072445019
14	825	1.334087969
15	15387	24.881953428
16	5147	8.3230918499
17	1665	2.6924320828
18	874	1.4133247089
19	565	0.9136481242
20	394	0.6371280724
21	0	0
22	0	0
23	0	0
24	0	0
25	0	0
合計	61840	100

Pu (III) 1-4	35313	57.1038163
Pu (VI) 5-9	981	1.5863518758
Pu (IV)	25546	41.309831824
合計	61840	100
<hr/>		
A m補正		
Pu (III)	30056.6	53.118924918
Pu (VI)	981	1.7337178971
Pu (IV)	25546	45.147357185
合計	56583.6	100

No. L5-2	波量 (ml)	時間 (分)
	1.95	31
硝酸濃度 (M)	強度(%/c ml)	熱量 (J/ml)
3	1.5	1423.8461538
		採取量 (μ l)
		60
<hr/>		
フラクション N	α カウント	%
1	191	0.2621106079
2	1918	2.6320845341
3	20739	28.460271717
4	641	0.8796486894
5	398	0.5461781254
6	348	0.477562783
7	332	0.4555058735
8	310	0.4254151228
9	269	0.3691505421
10	280	0.3842459174
11	201	0.2758336764
12	232	0.3183751887
13	233	0.3197474955
14	629	0.8631810073
15	24949	34.237683546
16	14398	19.758473995
17	3735	5.1255660766
18	1596	2.1902017291
19	833	1.1431316042
20	638	0.8755317689
21	0	0
22	0	0
23	0	0
24	0	0
25	0	0
合計	72870	100

Pu (III) 1-4	23489	32.234115548
Pu (VI) 5-9	1657	2.2739124468
Pu (IV)	47724	65.491972005
合計	72870	100
<hr/>		
A m補正		
Pu (III)	17295.05	25.938924096
Pu (VI)	1657	2.4851502151
Pu (IV)	47724	71.575925688
合計	66676.05	100

No. L5-3	波量 (ml)	時間 (分)
	1.89	58
硝酸濃度 (M)	強度(%/c ml)	熱量 (J/ml)
3	1.5	2709.5604396
		採取量 (μ l)
		60
<hr/>		
フラクション N	α カウント	%
1	111	0.1544906679
2	1665	2.3173600189
3	16948	23.588358919
4	898	1.2498434216
5	312	0.4342440396
6	386	0.5372378182
7	271	0.371173919
8	264	0.3674372643
9	265	0.3688290721
10	191	0.2658352935
11	178	0.2477417918
12	235	0.3270748375
13	245	0.3409929157
14	3738	5.2025776281
15	34294	47.730657351
16	6854	9.5394507926
17	2422	3.370958538
18	1298	1.8065665493
19	756	1.0522067113
20	518	0.7209564503
21	0	0
22	0	0
23	0	0
24	0	0
25	0	0
合計	71849	100

Pu (III) 1-4	19622	27.310053028
Pu (VI) 5-9	1498	2.0849281131
Pu (IV)	50729	70.605018859
合計	71849	100
<hr/>		
A m補正		
Pu (III)	13514.835	20.557435003
Pu (VI)	1498	2.2786099597
Pu (IV)	50729	77.163955037
合計	65741.835	100

Fig. 8-1 抽出クロマト分析の α 計測データ例 1

No, L5-4	液量 (ml)	時間 (分)
	1.83	112
硝酸濃度 (M)	強度 (% / cm ²)	熱量 (J/ml)
3	1.5	5365.2981445

No, L5-5	液量 (ml)	時間 (分)
	1.78	150
硝酸濃度 (M)	強度 (% / cm ²)	熱量 (J/ml)
3	1.5	7286.6464591

フラクション N	αカウント	%
1	81	0.0845449128
2	540	0.7484303752
3	12245	16.971351748
4	535	0.7415004643
5	265	0.3672852767
6	407	0.5640947457
7	379	0.5252872448
8	264	0.3658992945
9	222	0.3076880431
10	248	0.3437235797
11	201	0.2785824174
12	242	0.3354078867
13	299	0.4144086707
14	2887	4.0013305429
15	38756	53.715125223
16	8837	12.2479244917
17	2860	3.9639090241
18	1411	1.9556208507
19	847	1.1739269033
20	645	0.8939585037
21	0	0
22	0	0
23	0	0
24	0	0
25	0	0
合計	72151	100

フラクション N	αカウント	%
1	83	0.1193420372
2	614	0.8828435038
3	11007	15.8264795537
4	404	0.5808937712
5	312	0.4486110312
6	581	0.8353942601
7	493	0.7088629436
8	338	0.4859952838
9	198	0.2846954621
10	199	0.286133318
11	218	0.3134525795
12	198	0.2846954621
13	218	0.3134525795
14	2816	4.049002128
15	38076	54.747800081
16	8399	12.0765514465
17	2667	3.8347616035
18	1323	1.9022833151
19	852	1.2250532007
20	552	0.7936964399
21	0	0
22	0	0
23	0	0
24	0	0
25	0	0
合計	69548	100

Pu (III) 1-4	13381	18.545827501
Pu (VI) 5-9	1537	2.1302546049
Pu (IV)	57233	79.323817894
合計	72151	100

Pu (III) 1-4	12108	17.409558866
Pu (VI) 5-9	1922	2.7635589808
Pu (IV)	55518	79.826882153
合計	69548	100

Am補正		
Pu (III)	7248.165	10.9790464488
Pu (VI)	1537	2.3281471092
Pu (IV)	57233	86.692806442
合計	88018.165	100

Am補正		
Pu (III)	6196.42	9.7372228042
Pu (VI)	1922	3.0202830392
Pu (IV)	55518	87.242434157
合計	63636.42	100

Fig. 8-2 抽出クロマト分析の α 計測データ例 2

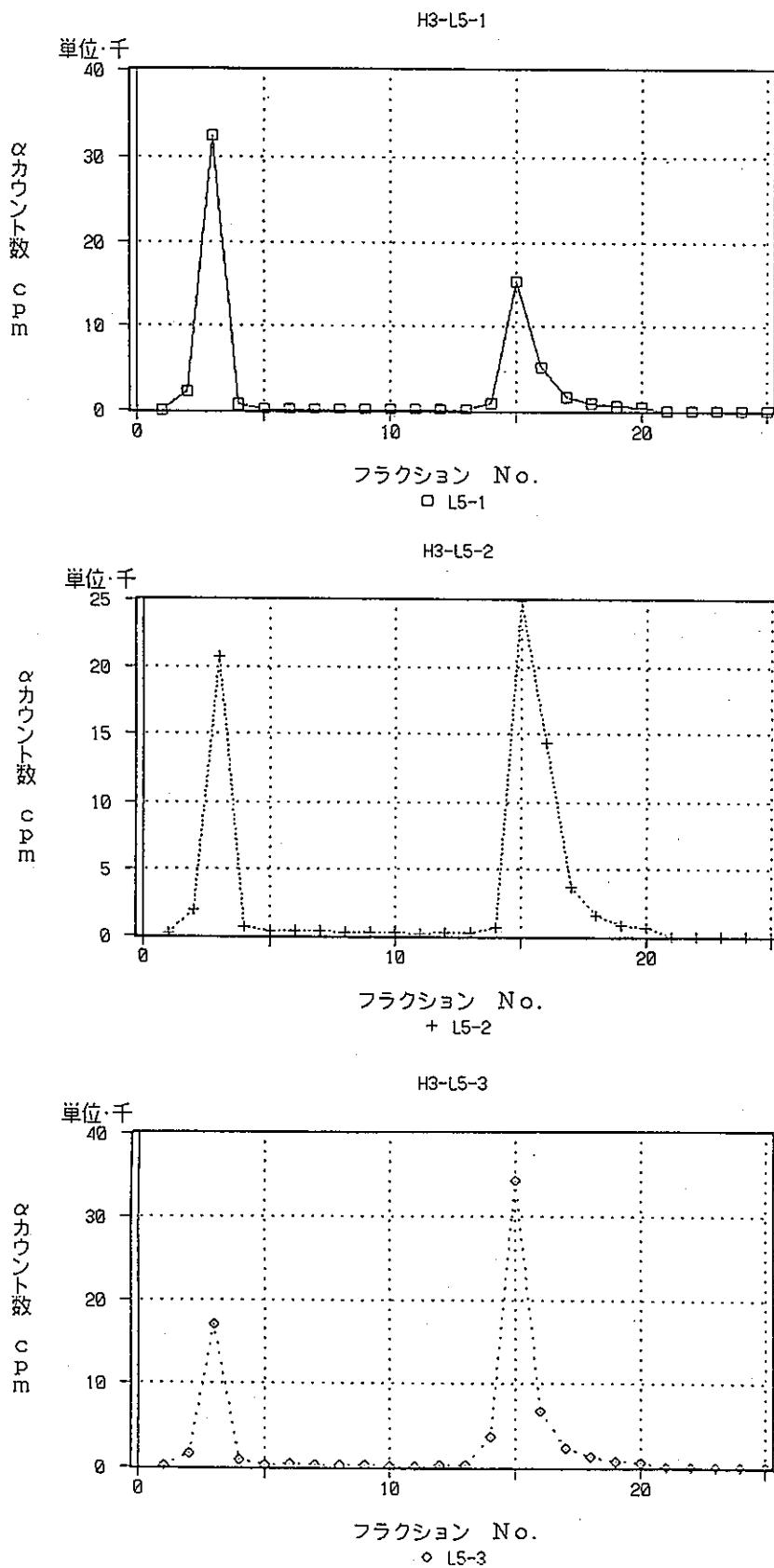


Fig. 9 - 1 抽出クロマト分析の α 計測グラフ例 1

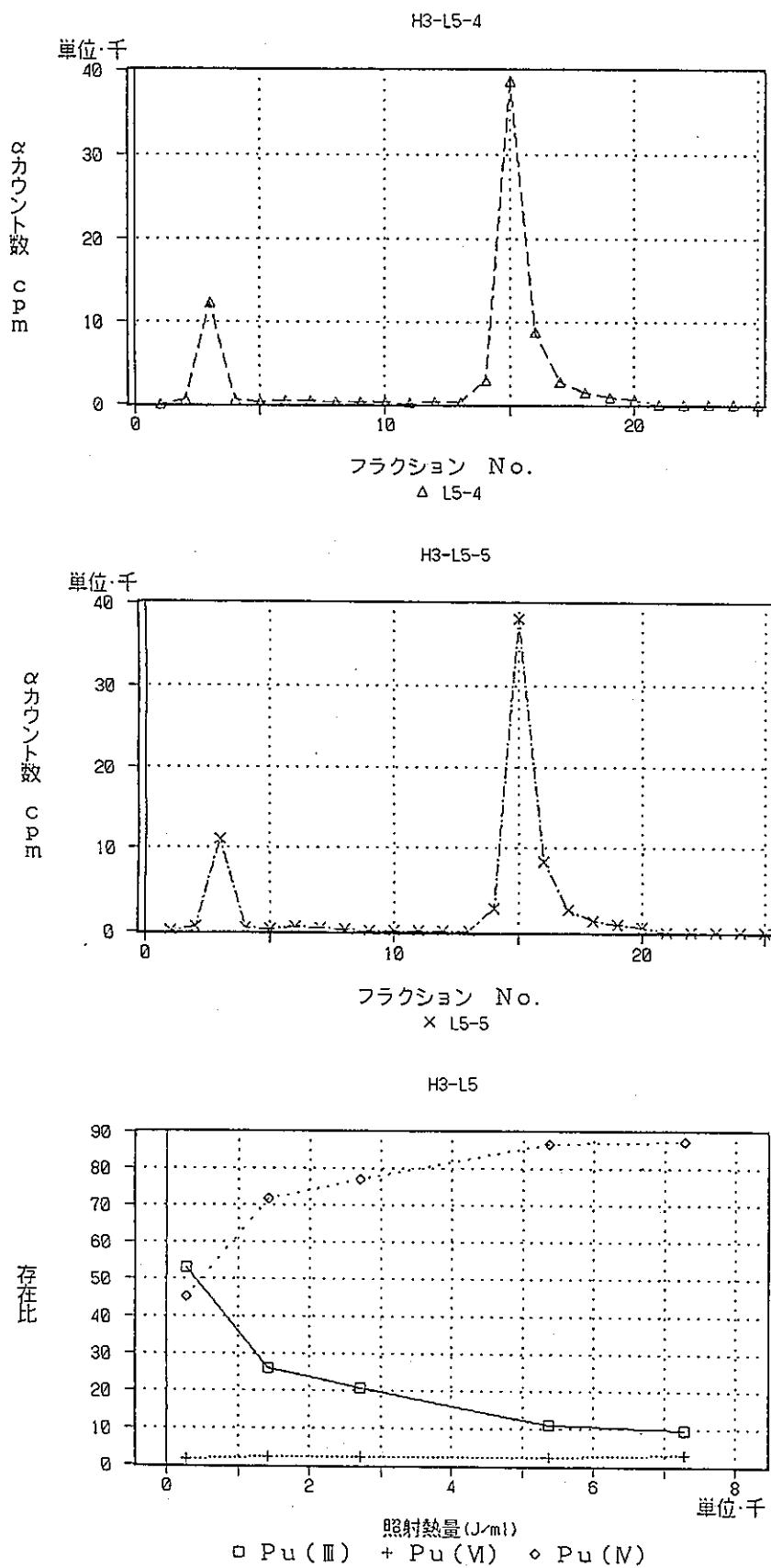


Fig. 9-2 抽出クロマト分析の α 計測グラフ例 2

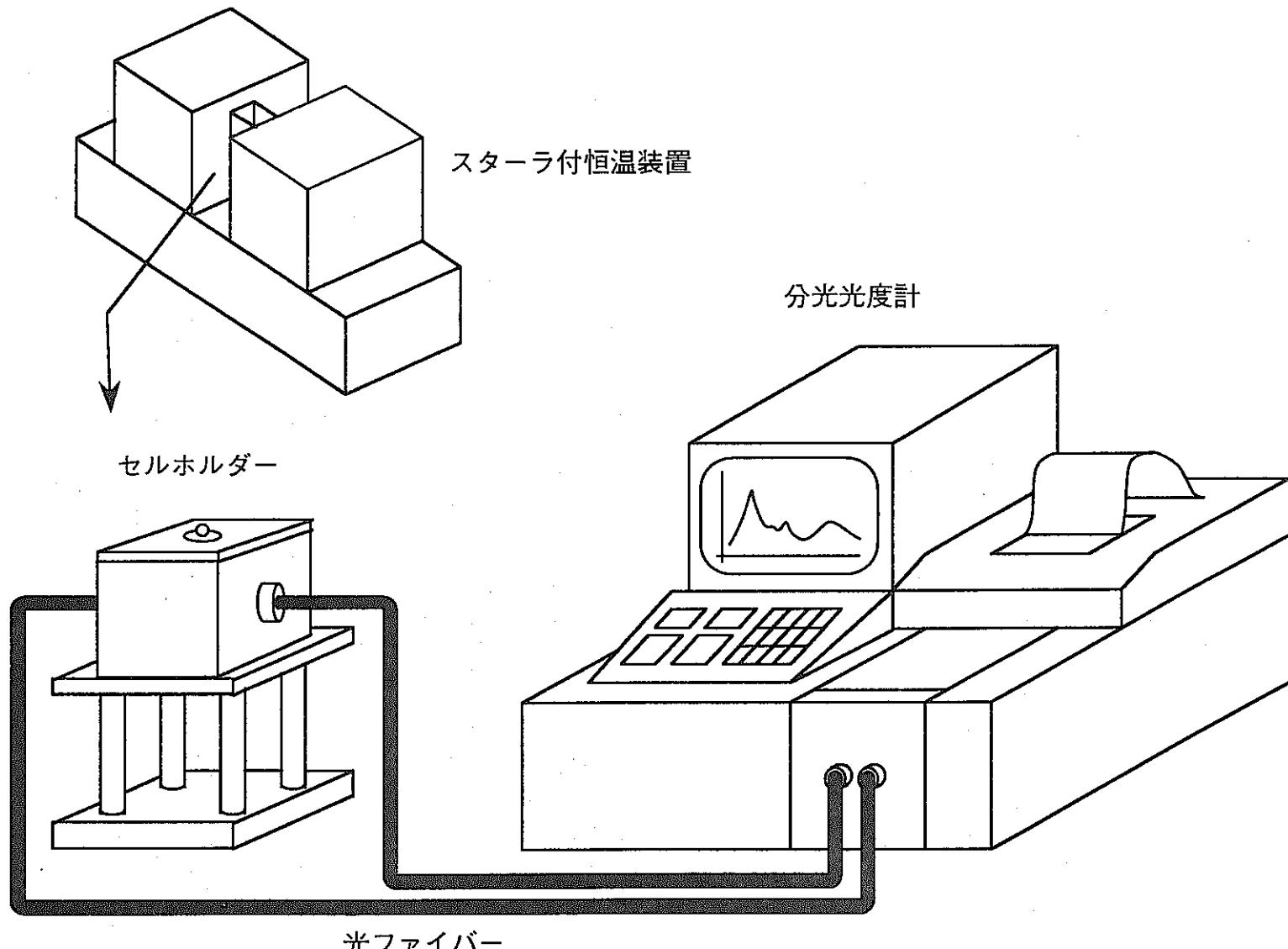


Fig. 10 分光分析装置図

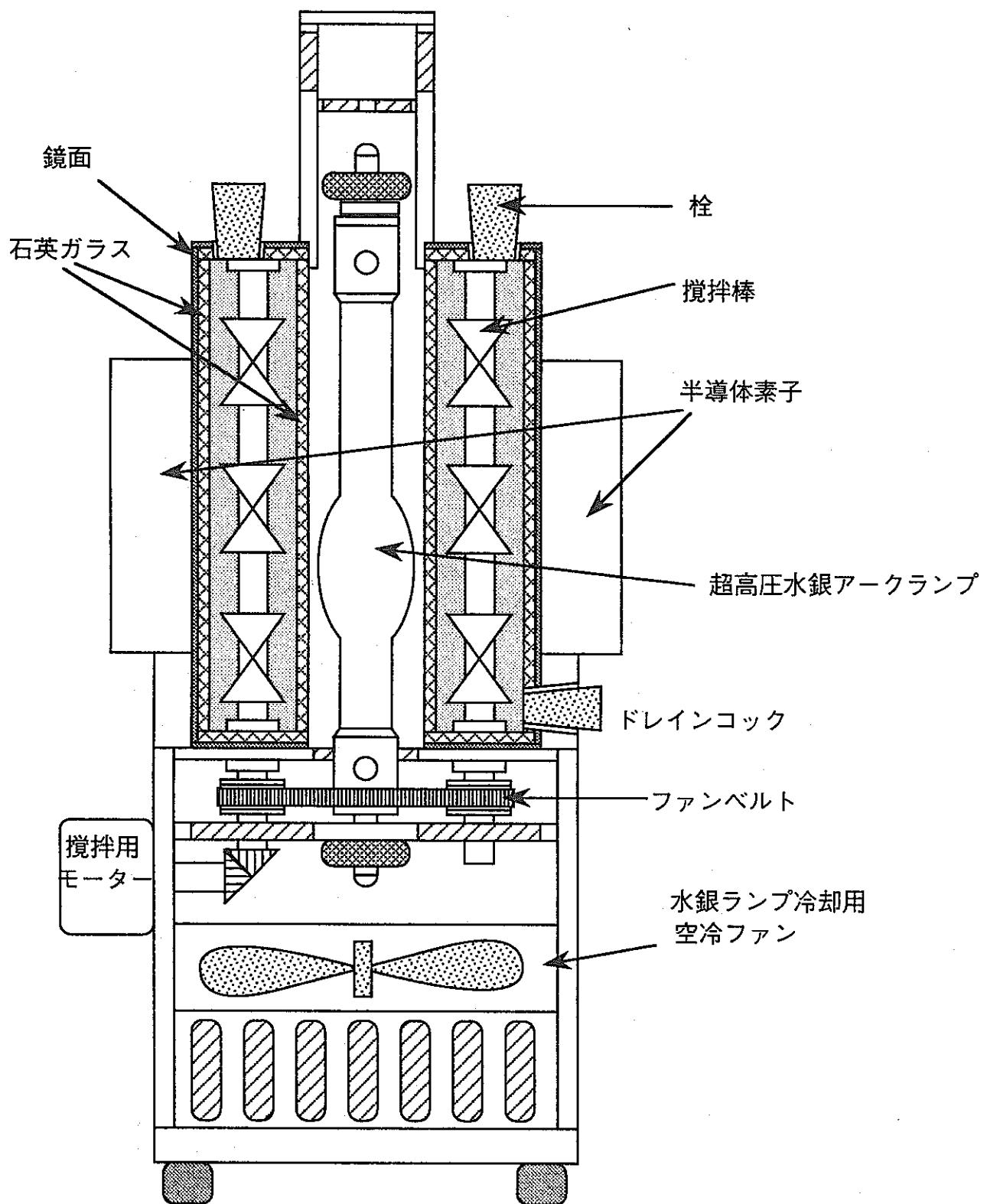


Fig. 11 光酸化還元抽出装置イメージ図

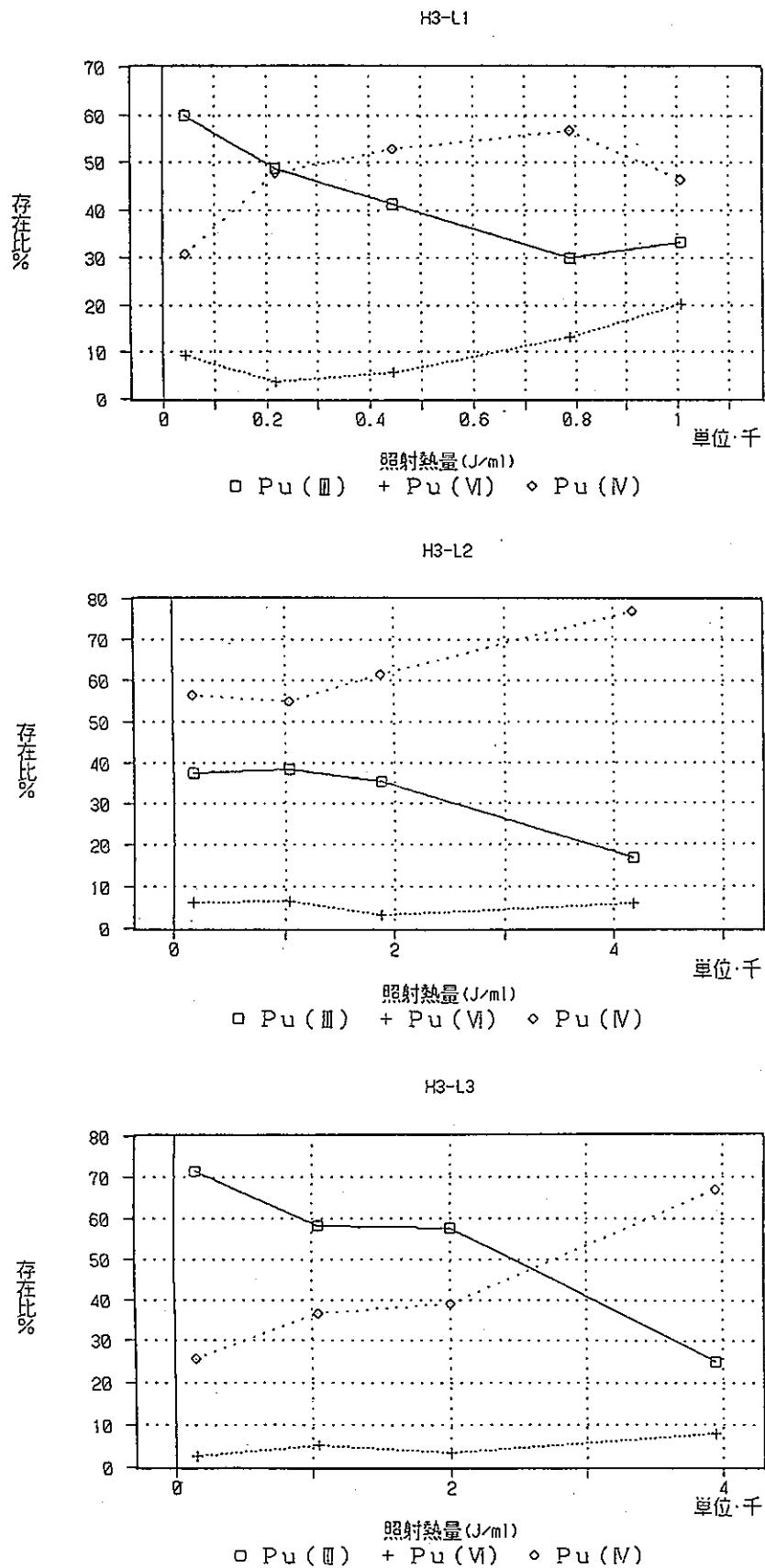


Fig. 12-1 Puの抽出クロマト分析データ 1

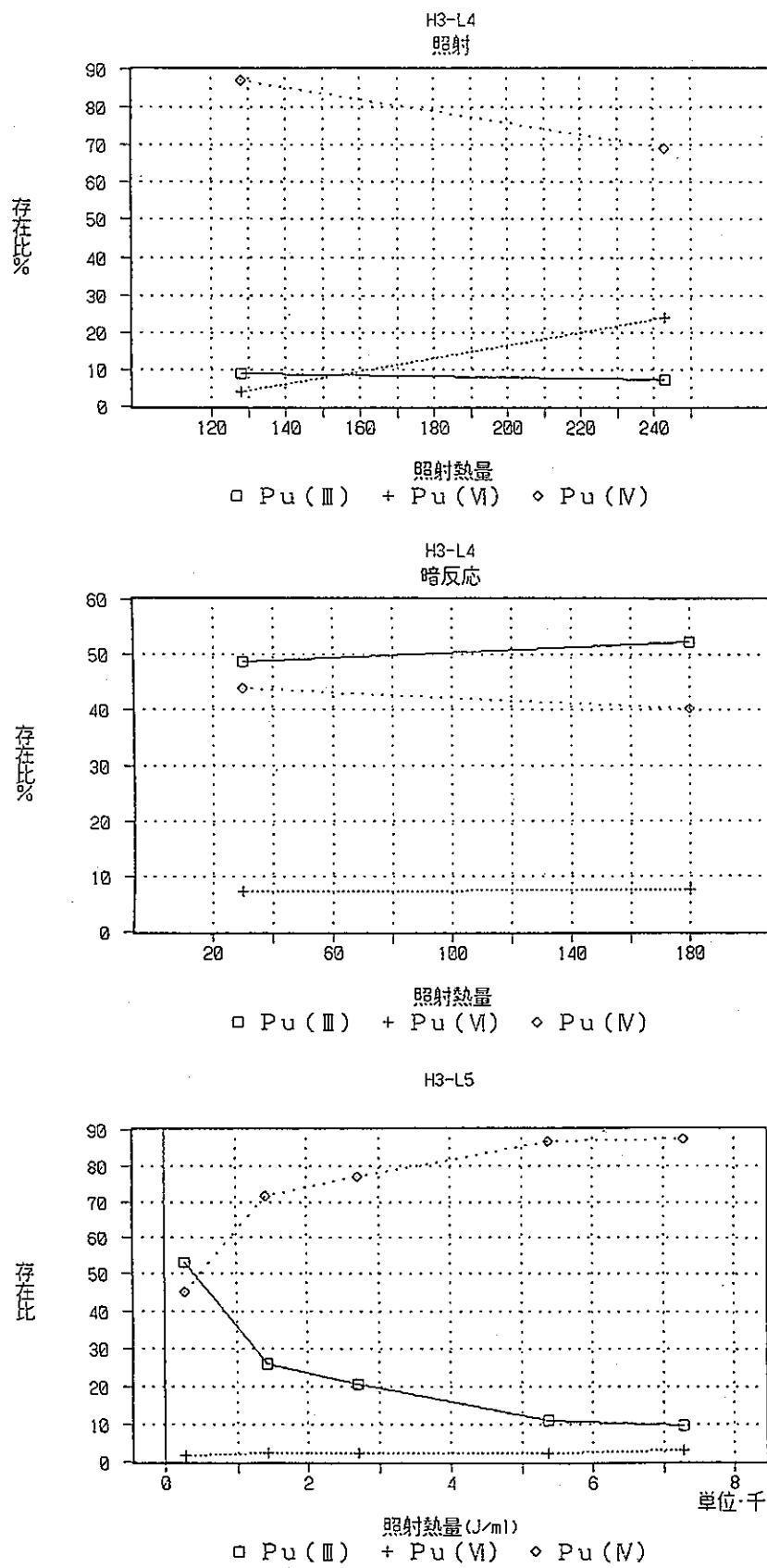


Fig. 12-2 Puの抽出クロマト分析データ 2

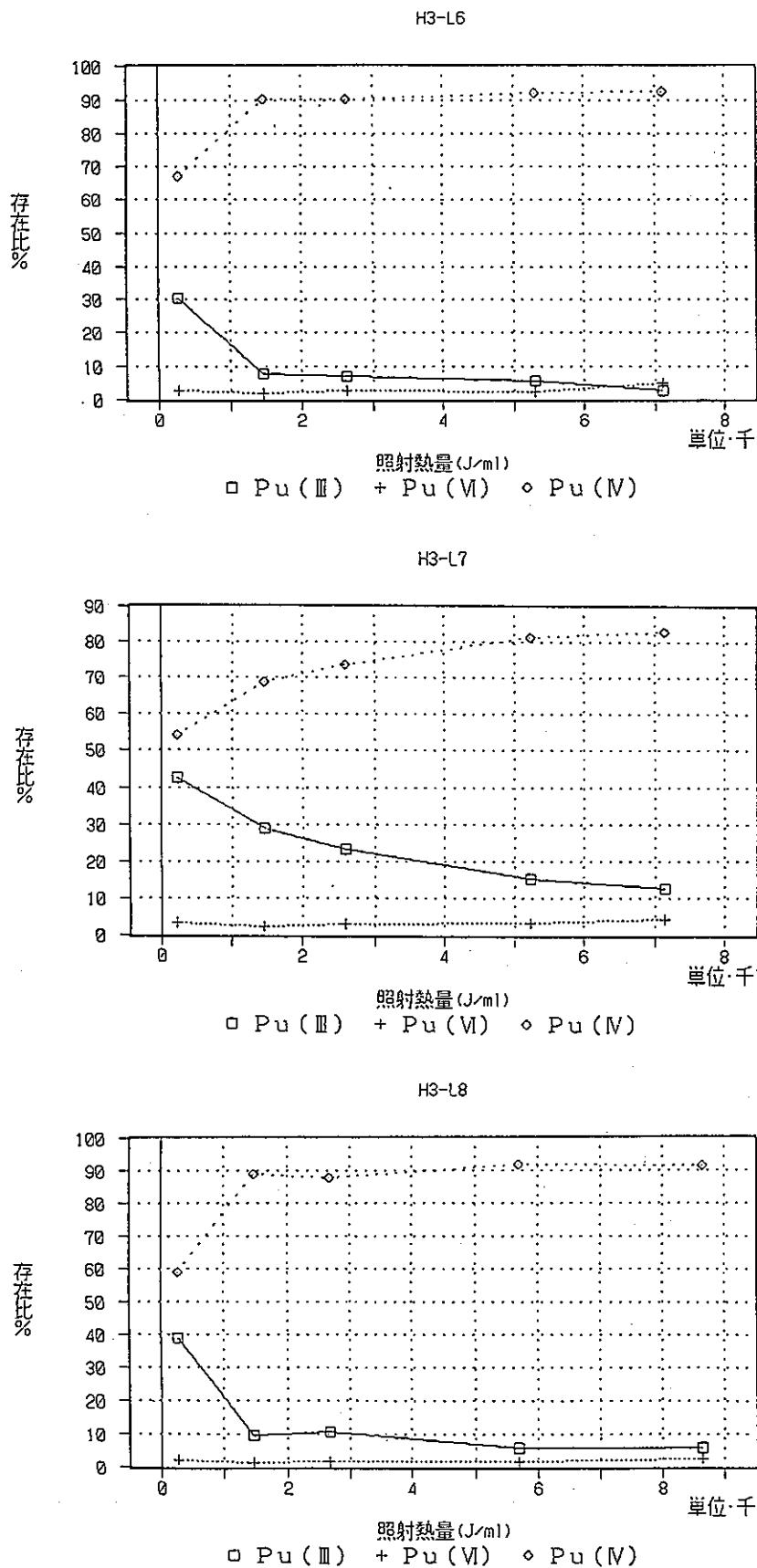


Fig. 12-3 Pu の抽出クロマト分析データ 3

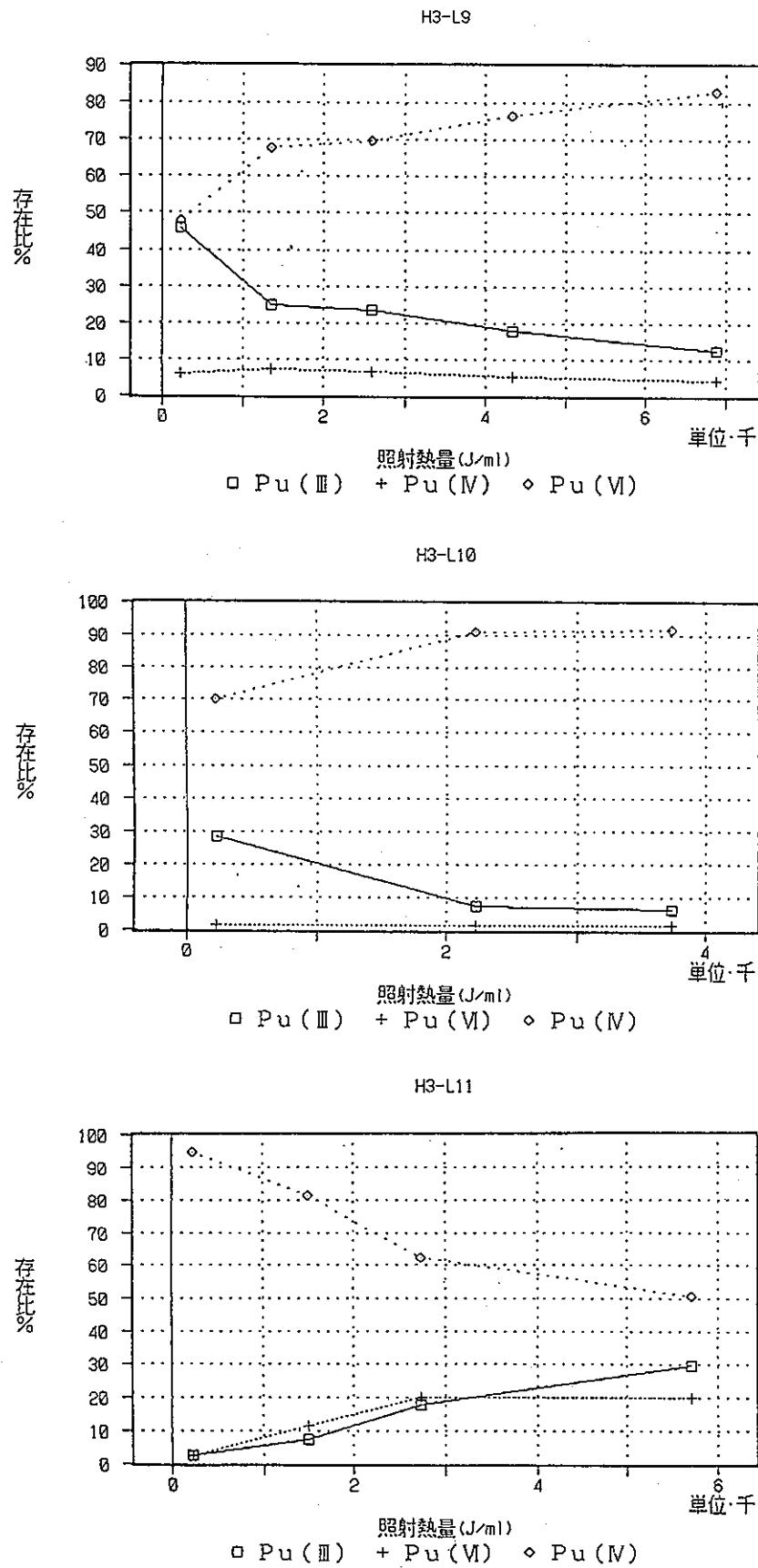


Fig. 12-4 Puの抽出クロマト分析データ 4

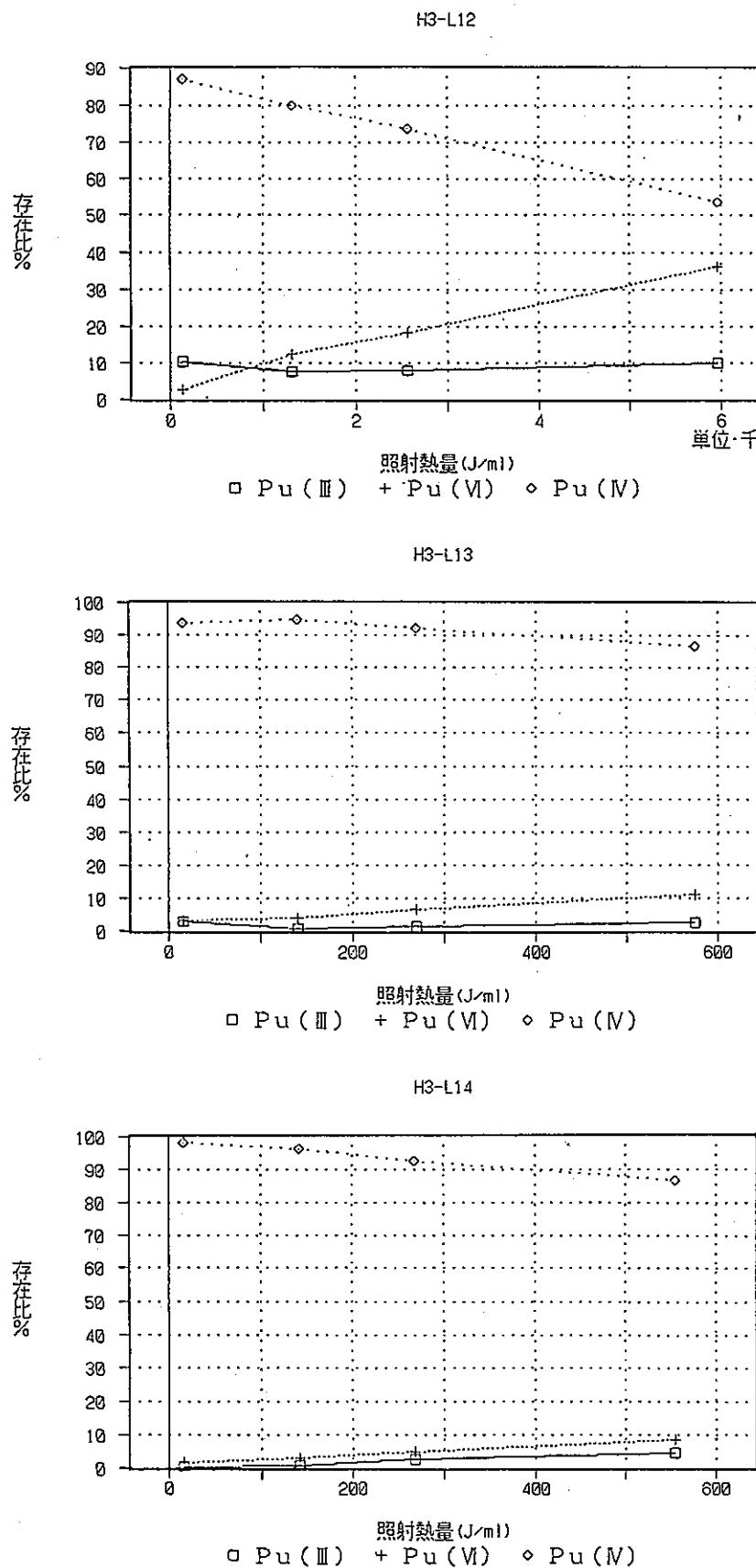


Fig. 12-5 Puの抽出クロマト分析データ 5

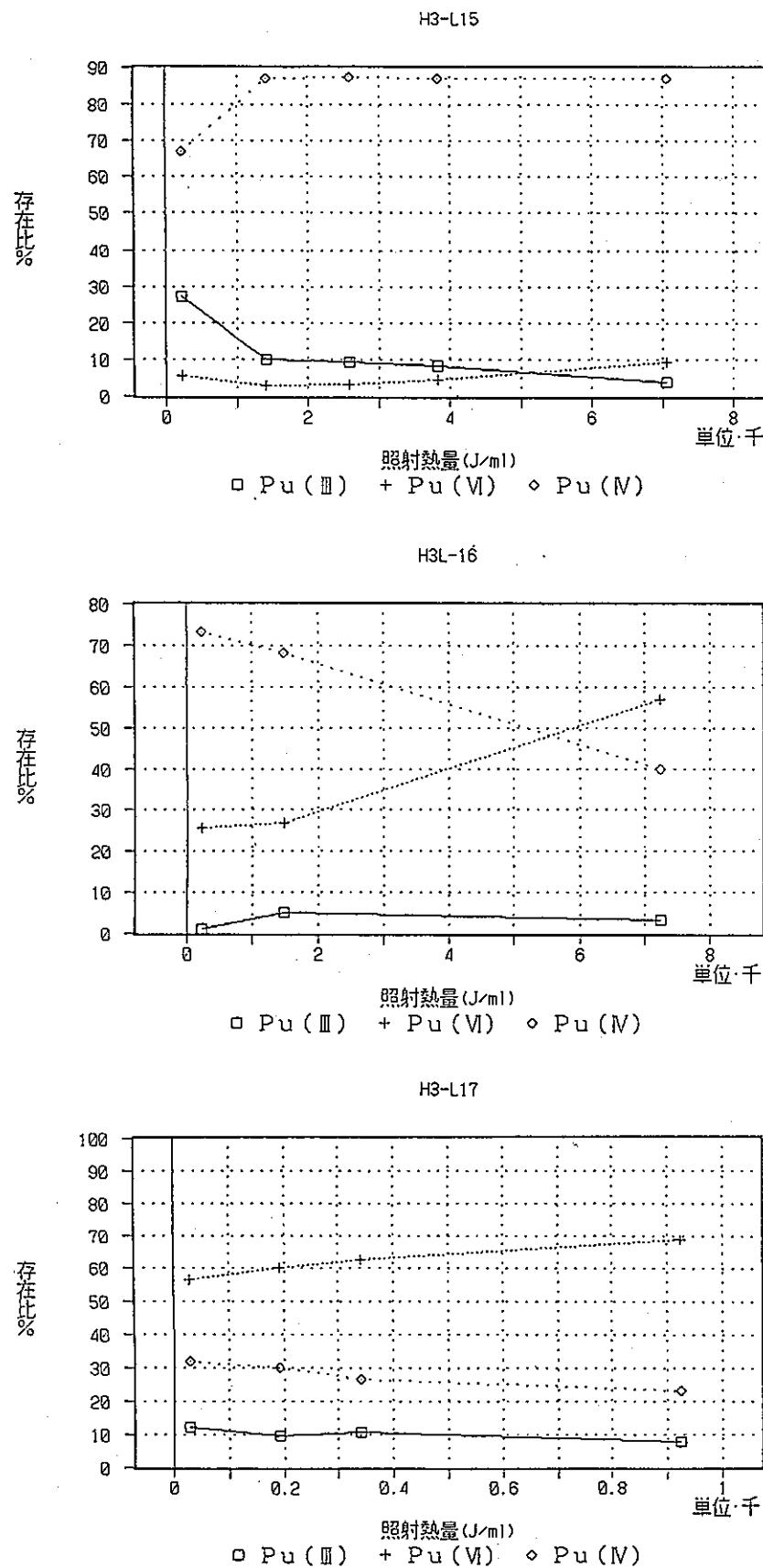


Fig. 12-6 Puの抽出クロマト分析データ 6

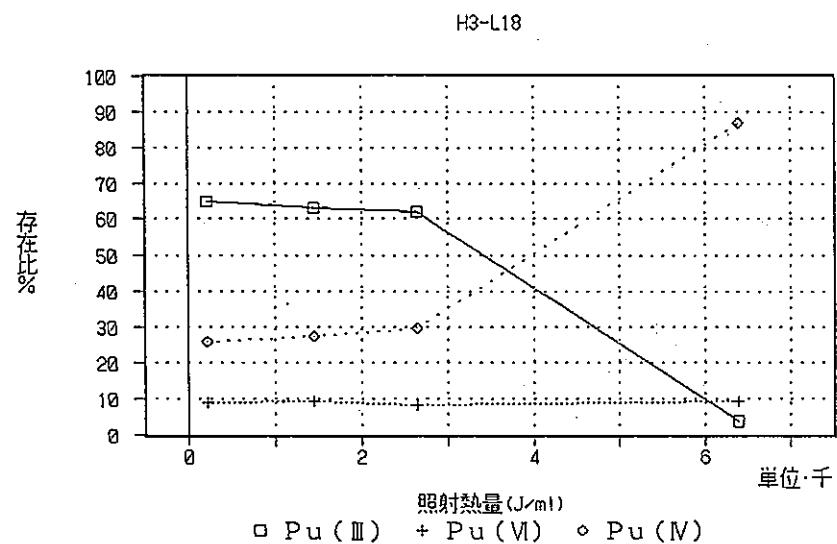


Fig. 12-7 Pu の抽出クロマト分析データ 7

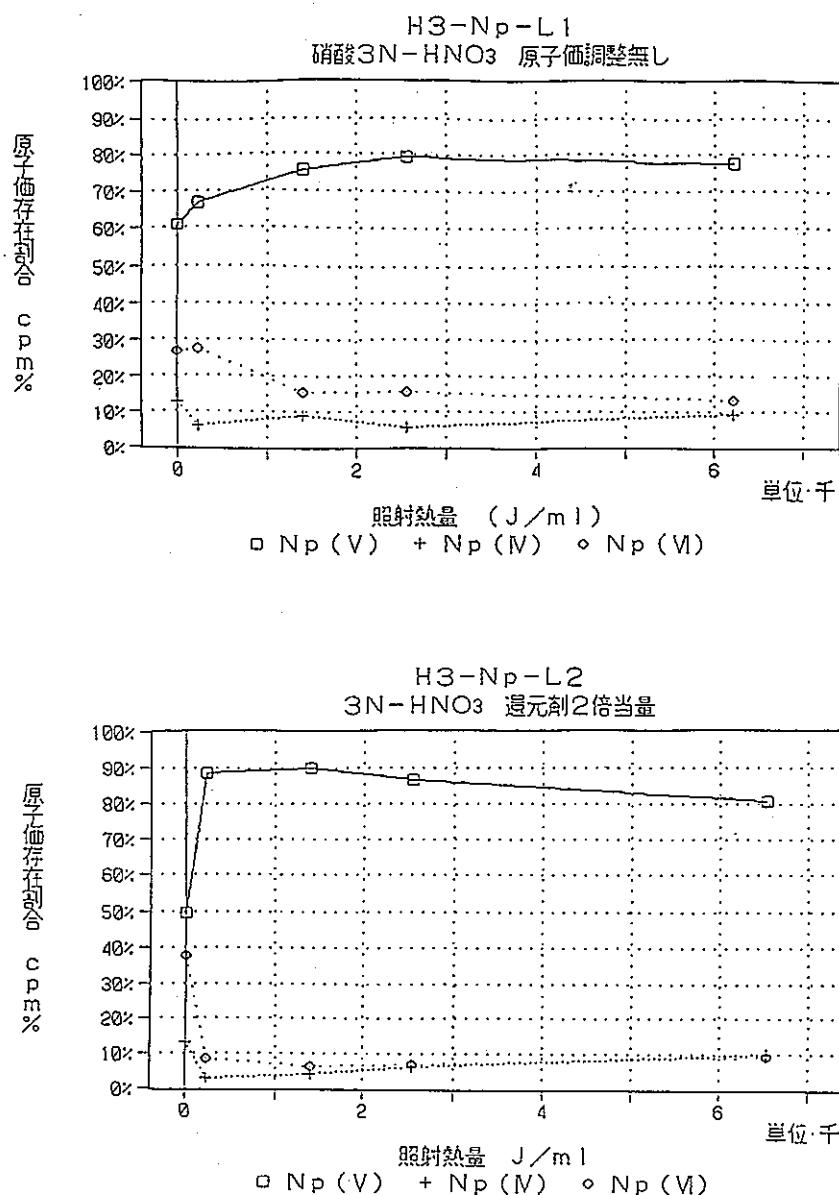


Fig. 13-1 Np の抽出クロマト分析データ 1

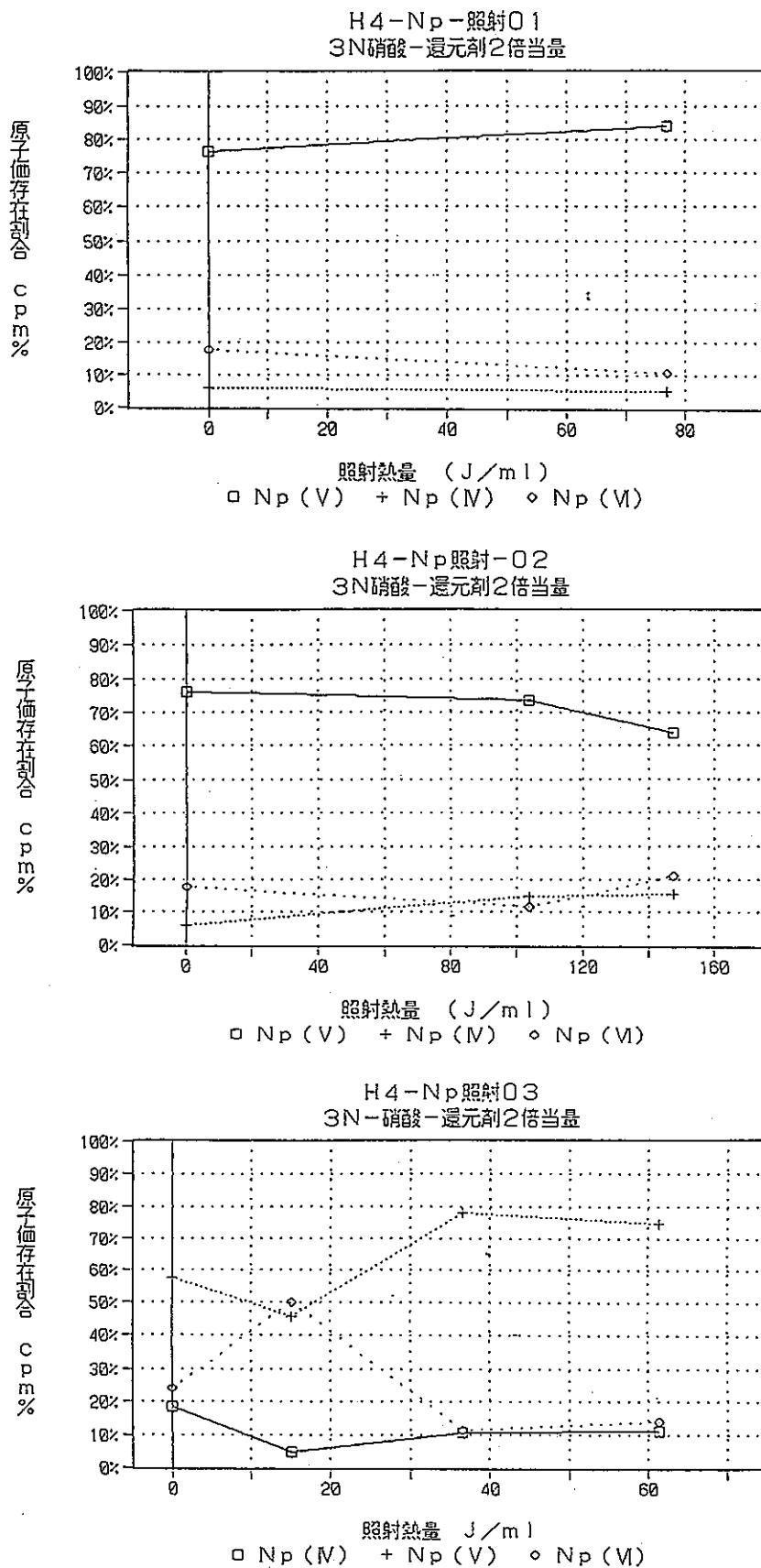


Fig.13-2 Npの抽出クロマト分析データ2

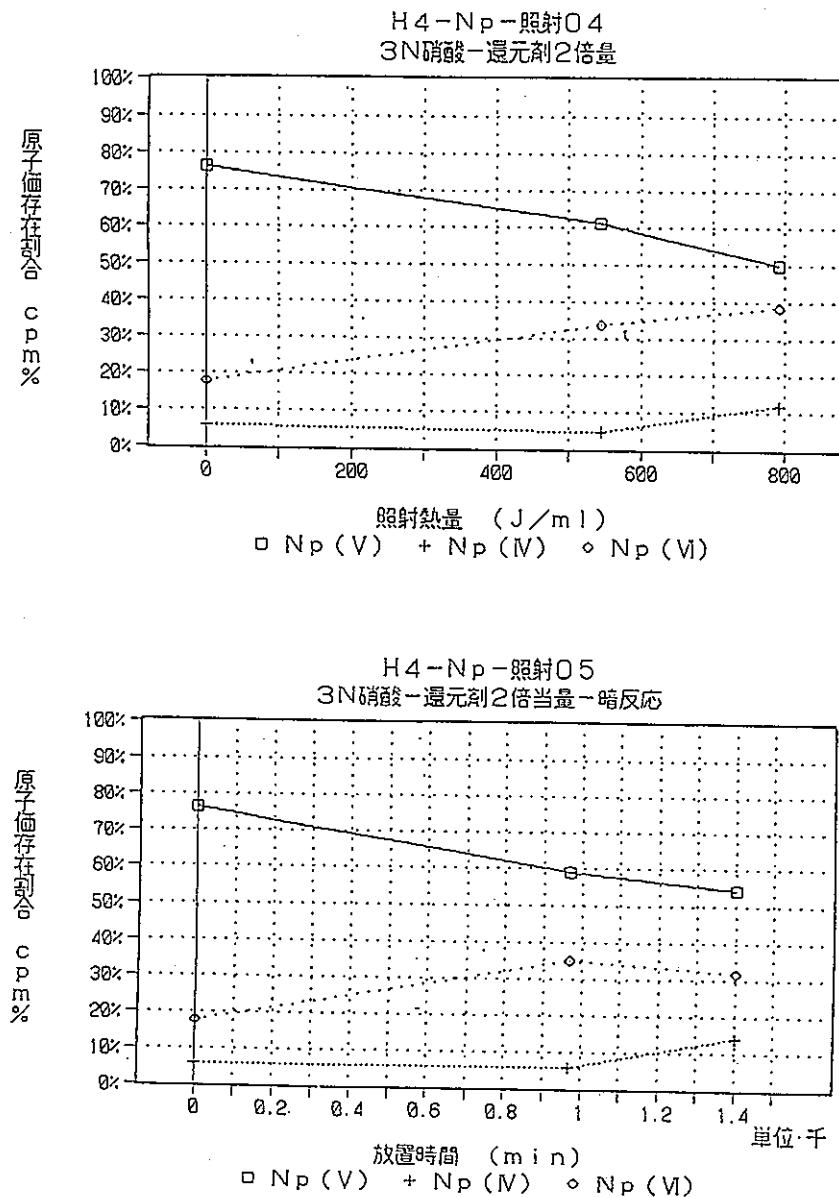


Fig. 13-3 Npの抽出クロマト分析データ 3

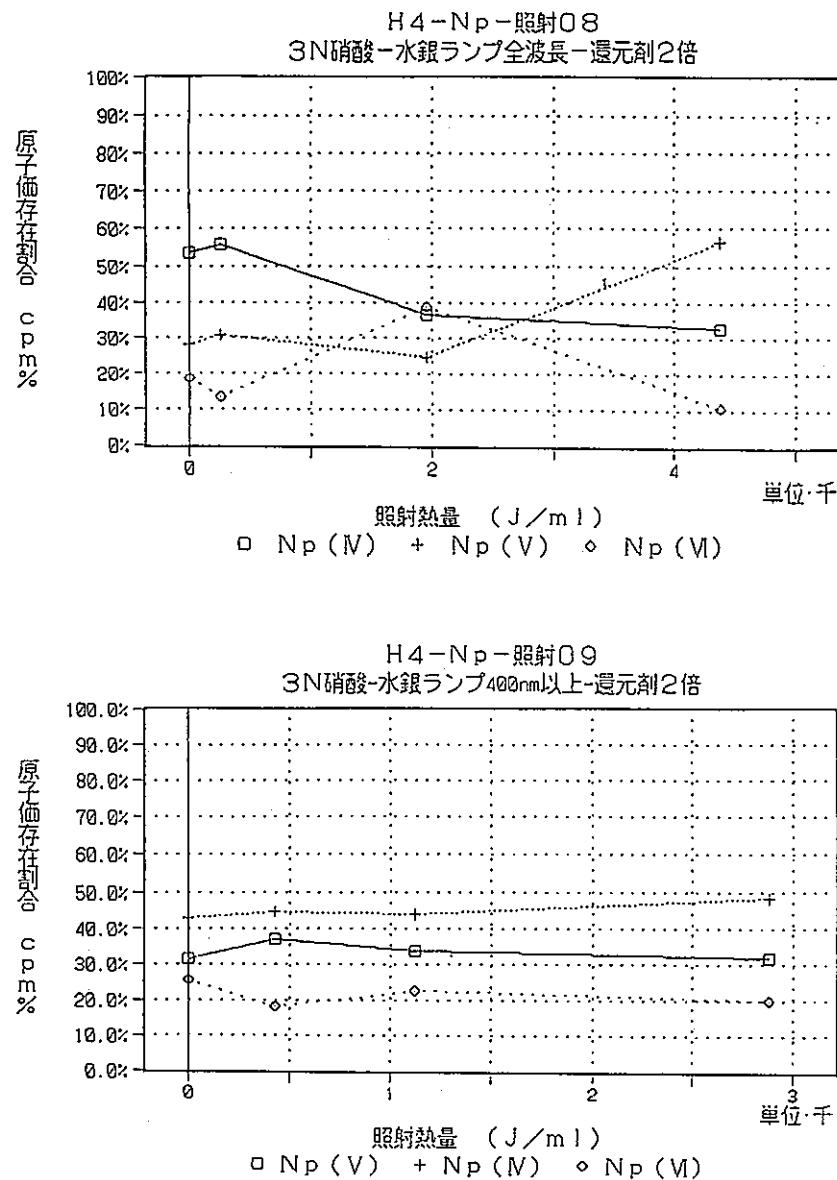


Fig. 13-4 Np の抽出クロマト分析データ 4

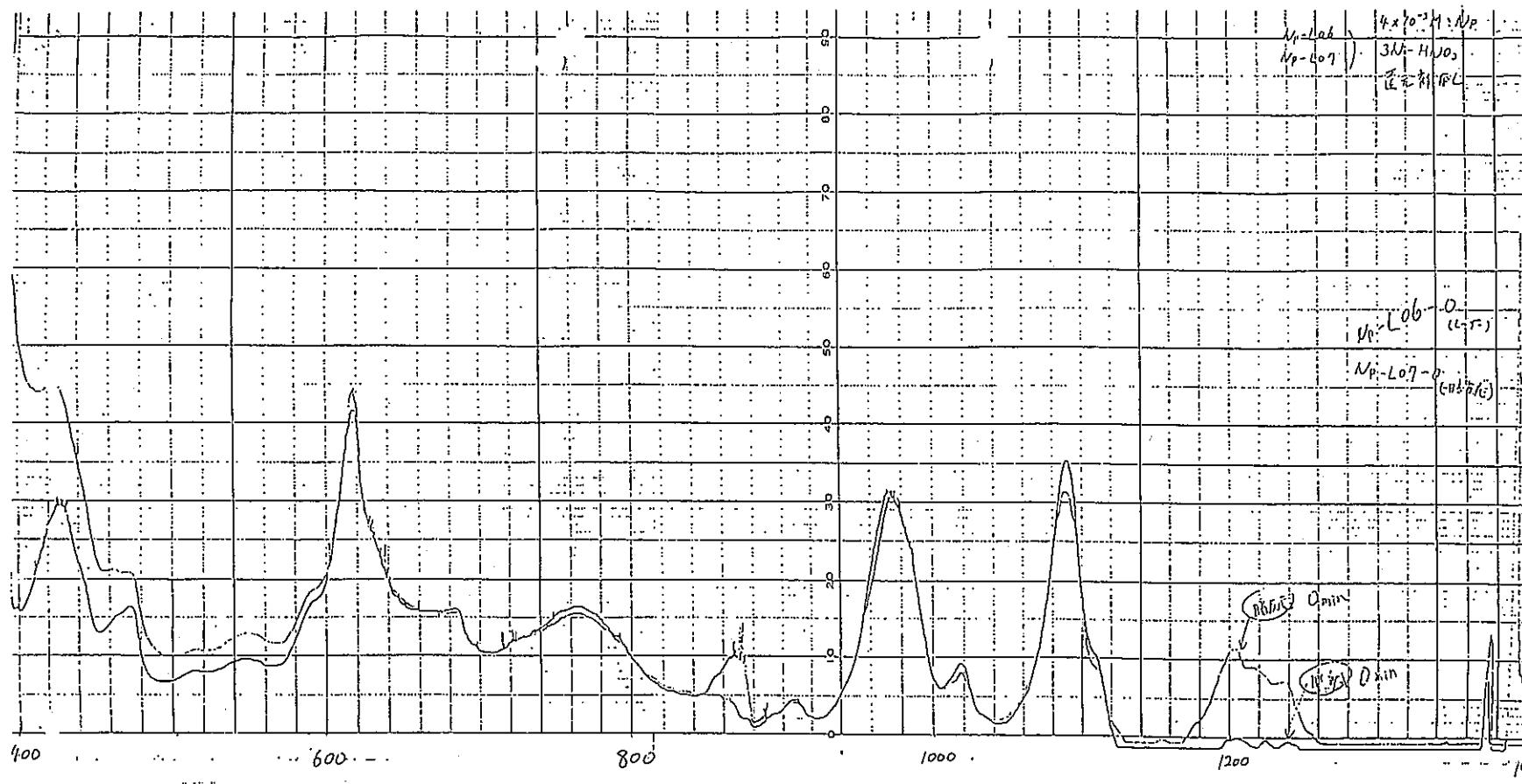
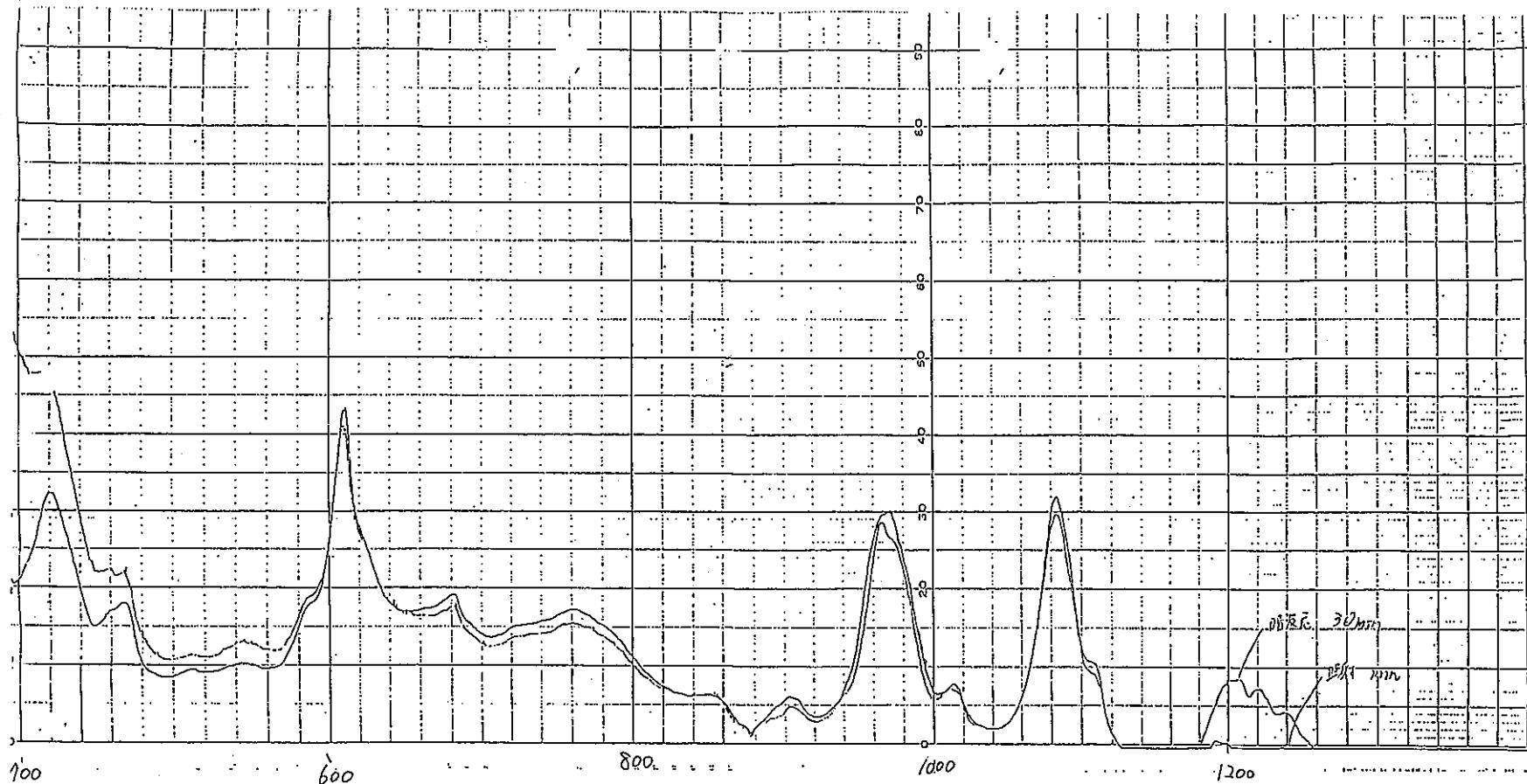


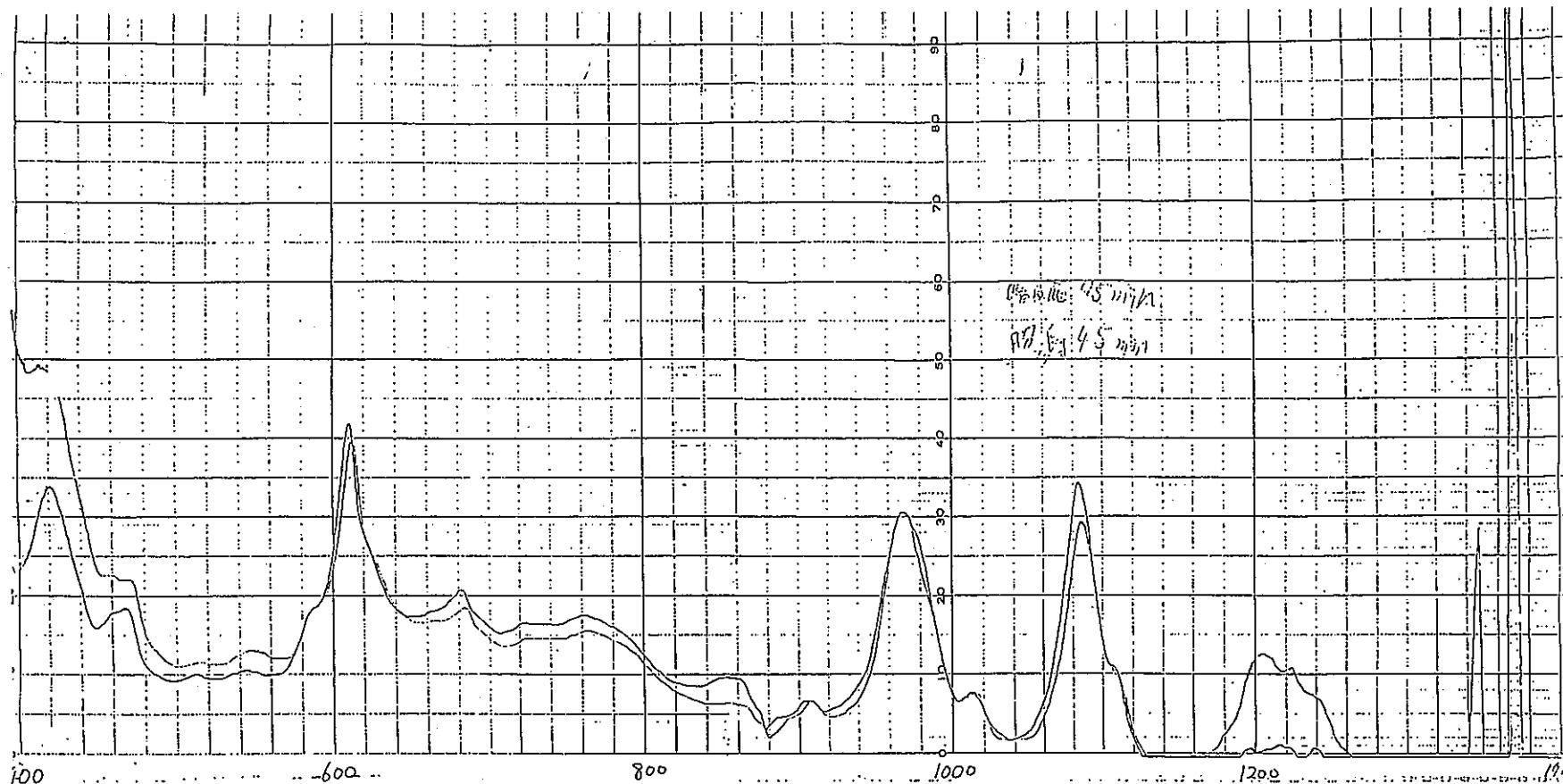
Fig. 14-1 Np の分光光度分析データ 1 (半導体レーザー)



$4 \times 10^{-2} M : Np$
 3N - HNO₃
 還元剤なし

(18.8 mW)
 Np-L6-1 レーザー照射 30分 16.92J
 Np-L7-1 増反応 30分

Fig. 14-2 Np の分光光度分析データ 2 (半導体レーザー)



$4 \times 10^{-2} M: Np$
3N-HNO₃
還元剤なし

Np-L6-2 L-ガ-照射 45分 (12.8 mW)
Np-L7-2 暗反応 45分 25.38 J

Fig. 14-3 Np の分光光度分析データ 3 (半導体レーザー)

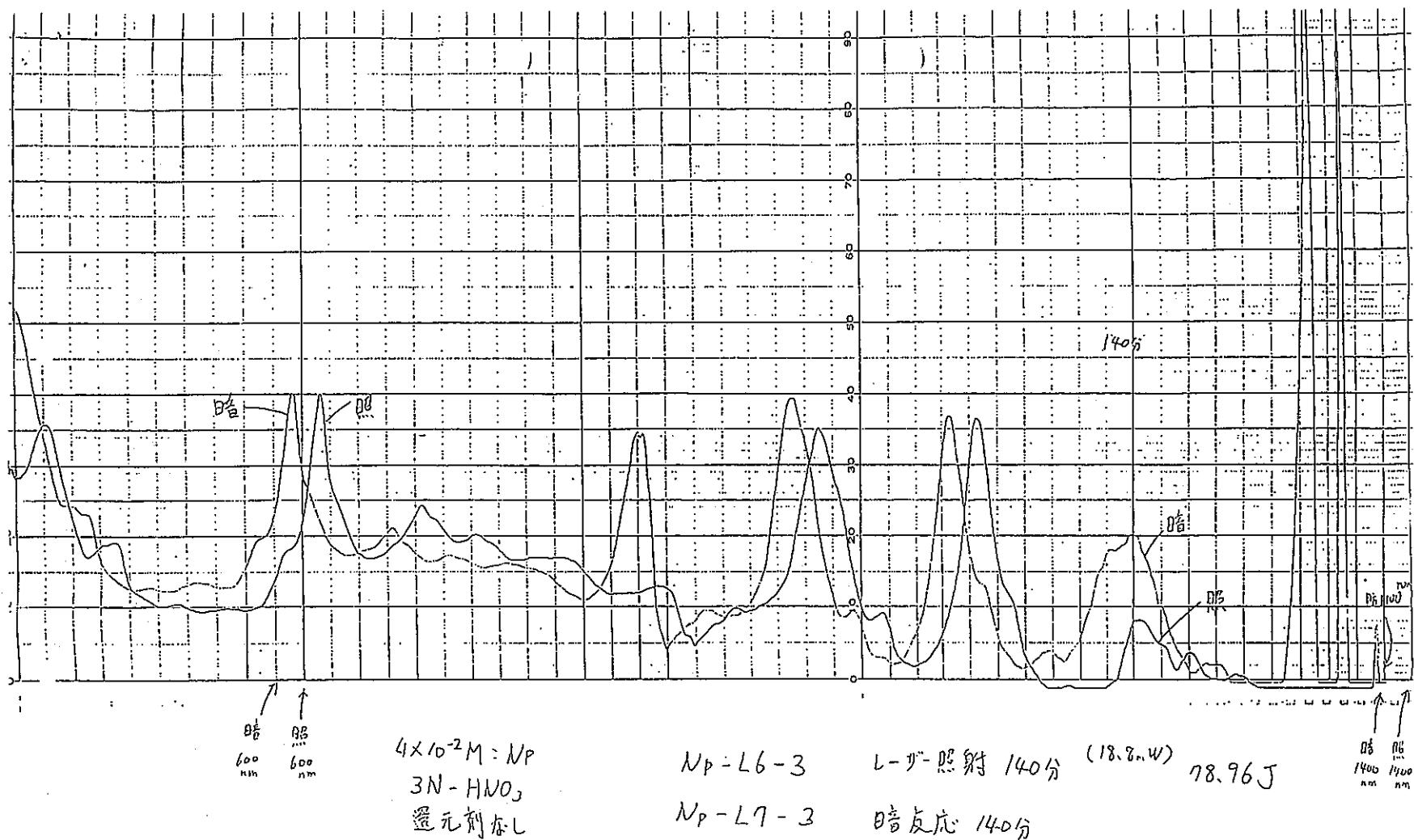
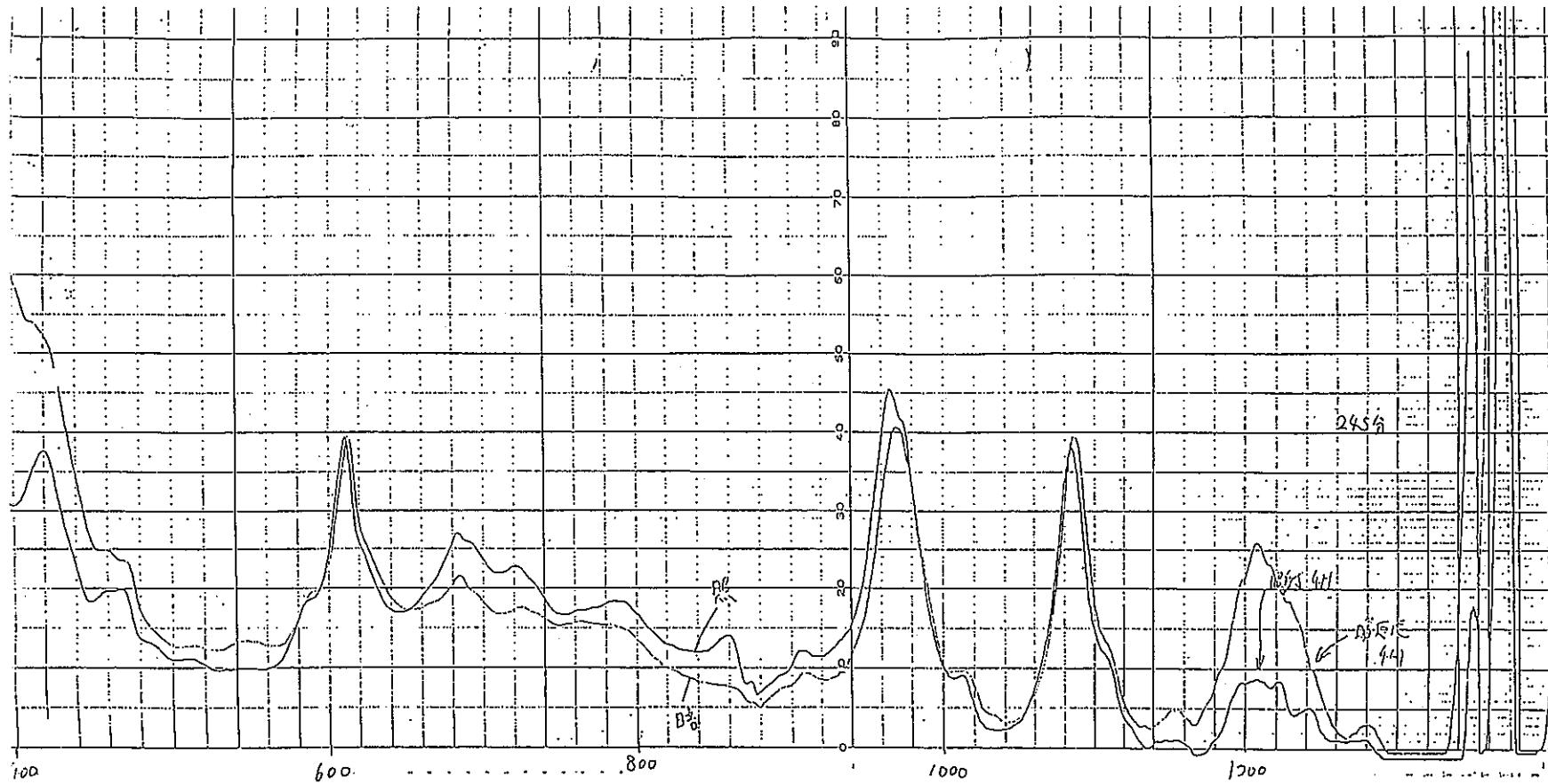


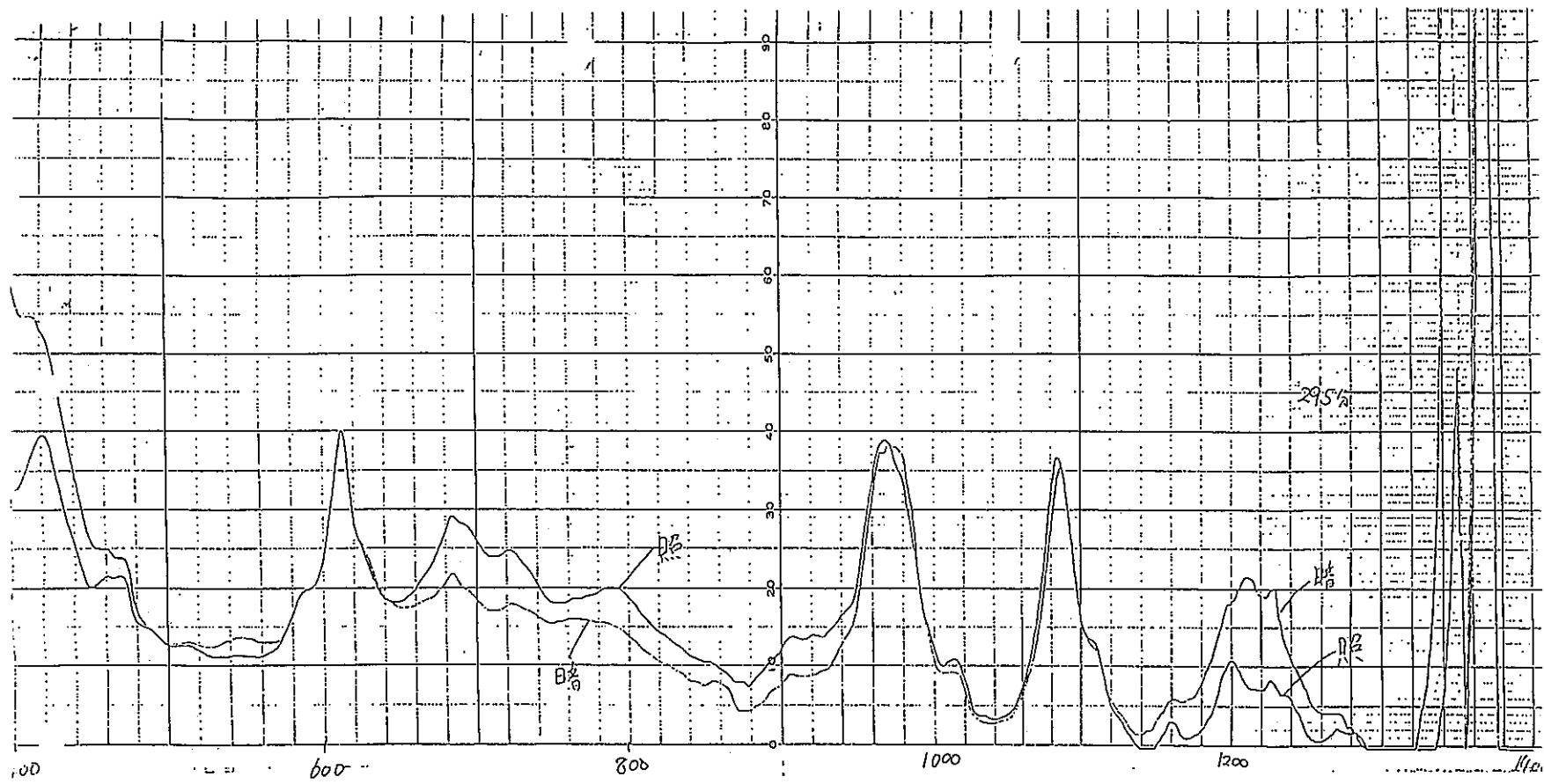
Fig. 14-4 Np の分光光度分析データ 4 (半導体レーザー)



$4 \times 10^{-2} M : Np$
 $3N - HNO_3$
 置元剤なし

NP-L6-4 レーザー照射 24.5分 (18.8kW)
 NP-L7-4 暗反応 24.5分
 138.18J

Fig. 14-5 Np の分光光度分析データ 5 (半導体レーザー)

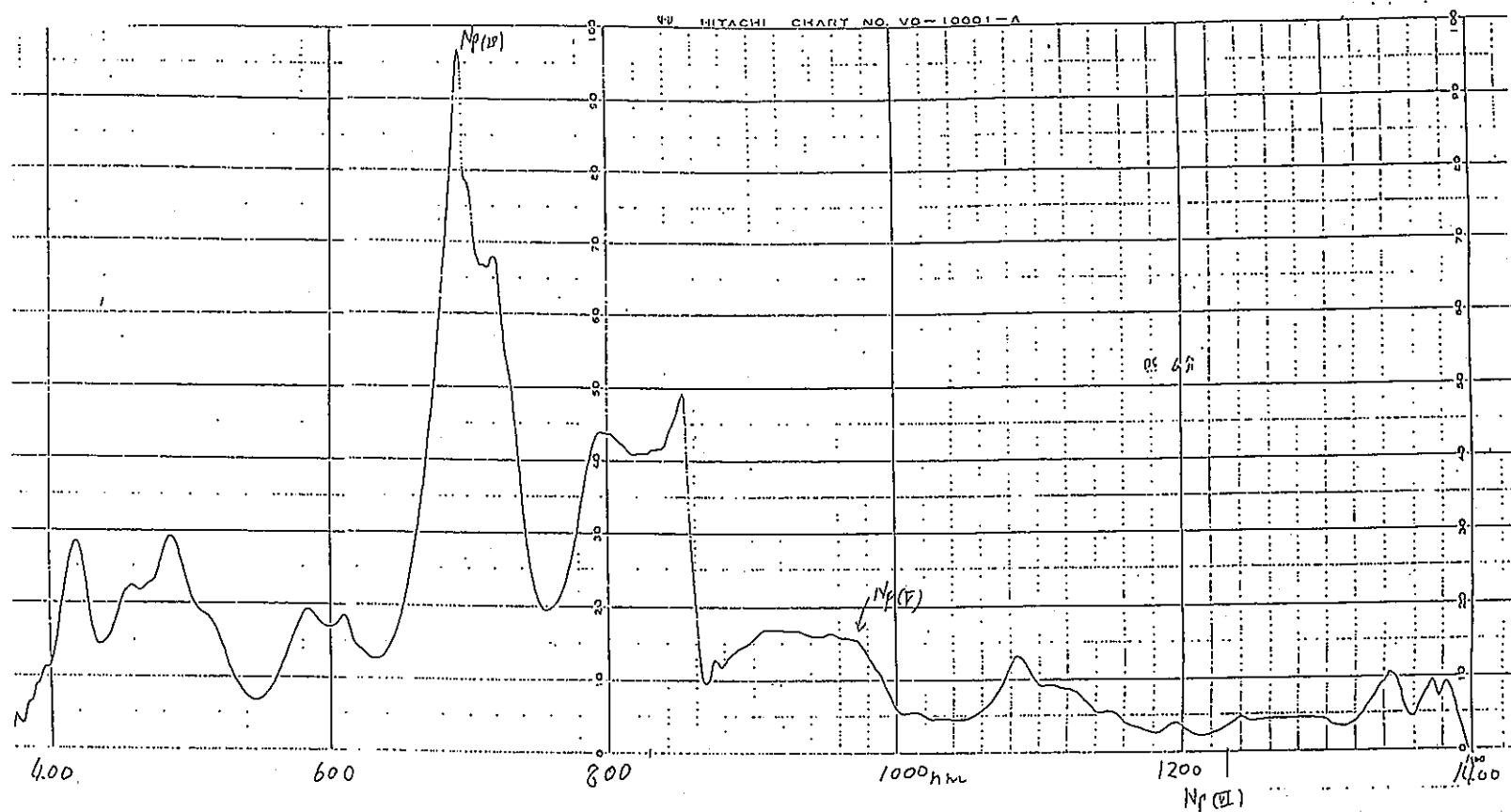


$4 \times 10^{-2} M : NP$
 $3N-HNO_3$
 還元剤なし

$N_p - L6 - 5$ レーザー照射 295分 (18.8 mW) 166.38 J/L
 $N_p - L7 - 5$ 暗反応 295分

Fig. 14-6 Np の分光光度分析データ 6 (半導体レーザー)

Np-DATA3



全波長 照射 6 min

Fig. 15-1 Np の分光光度分析データ 1 (水銀ランプ)

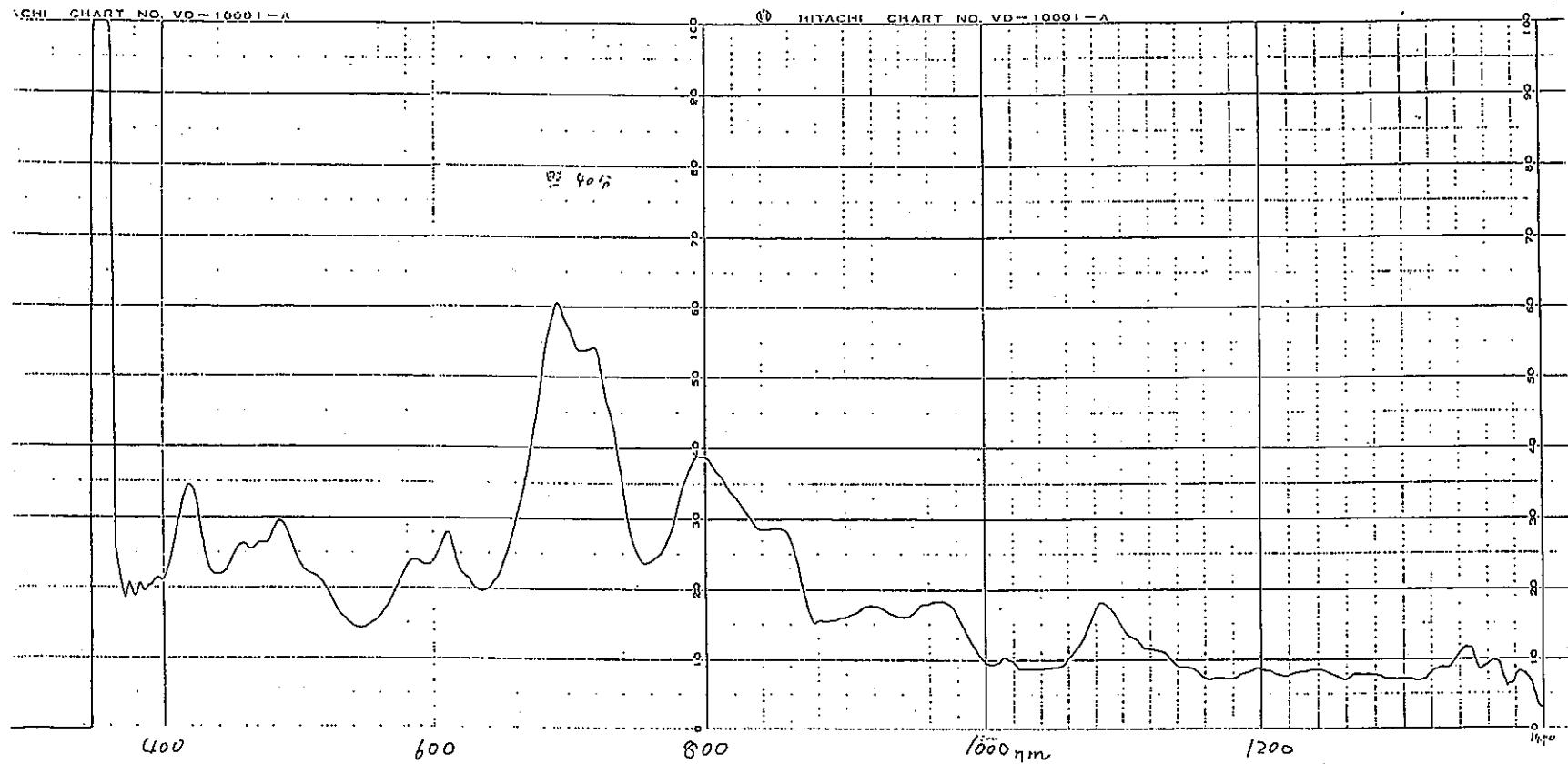
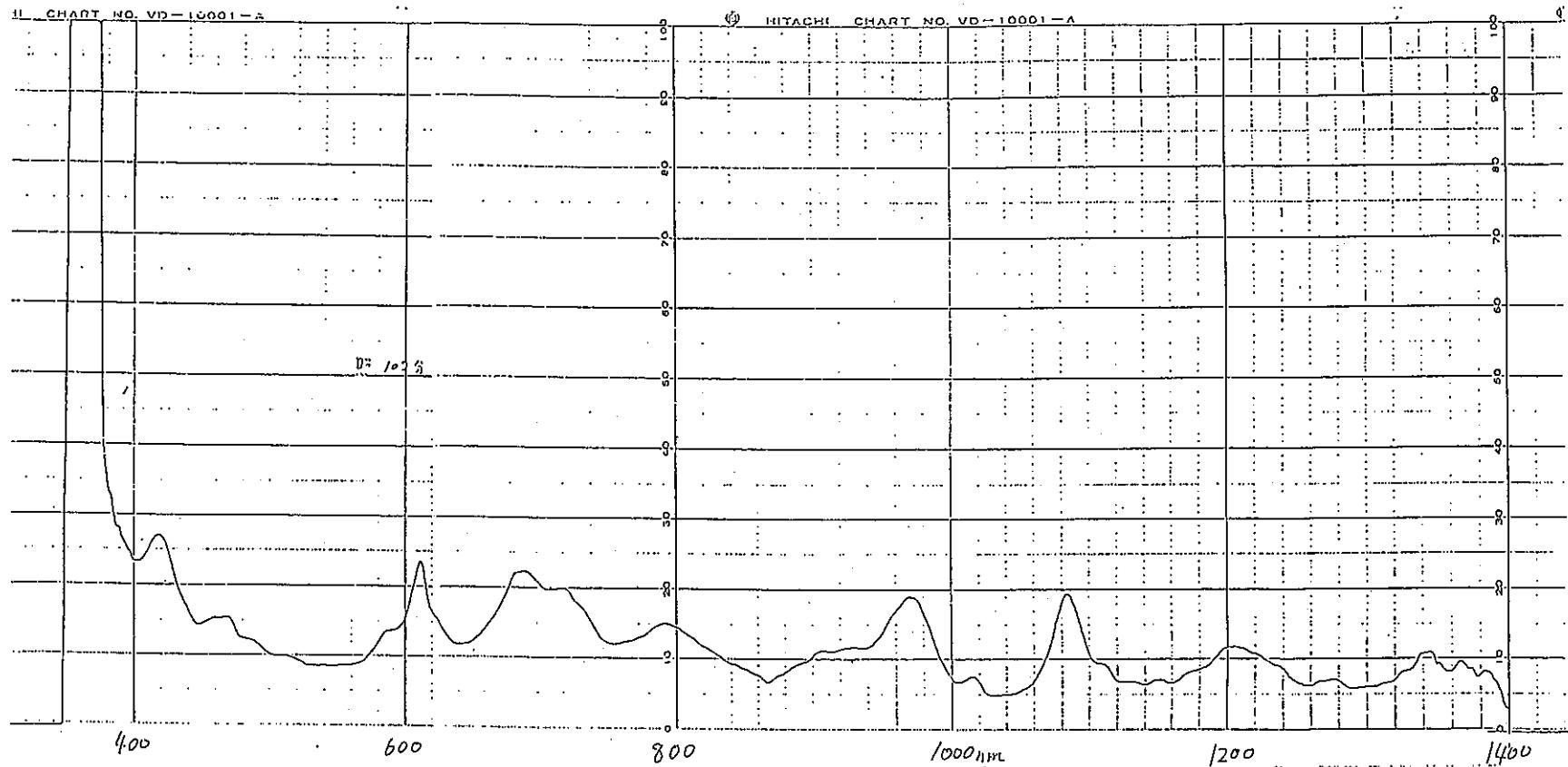


Fig. 15-2 Np の分光光度分析データ 2 (水銀ランプ)



全波長 照射 102 nm

Fig. 15-3 Np の分光光度分析データ 3 (水銀ランプ)

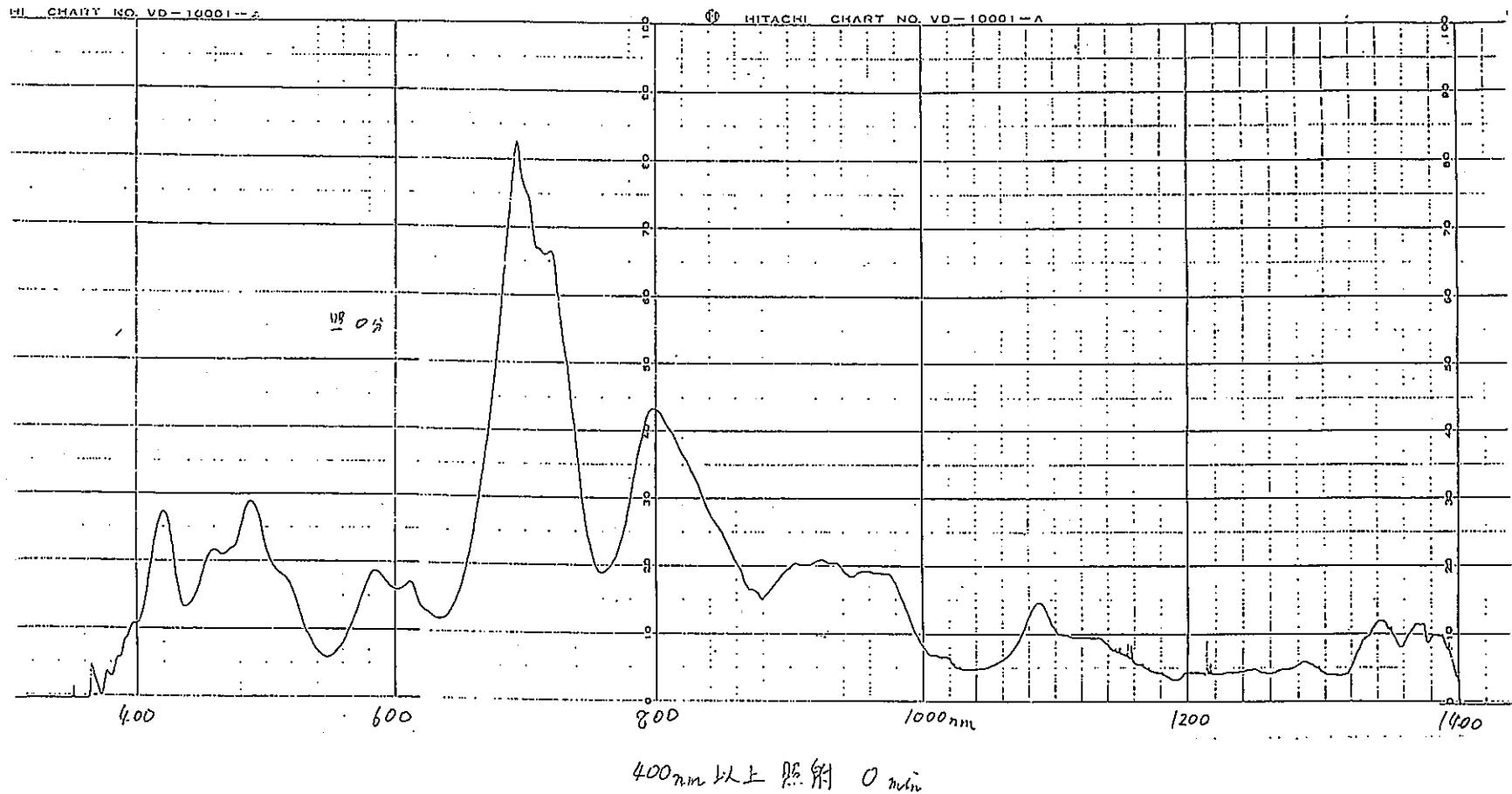


Fig. 15-4 Np の分光光度分析データ 4 (水銀ランプ)

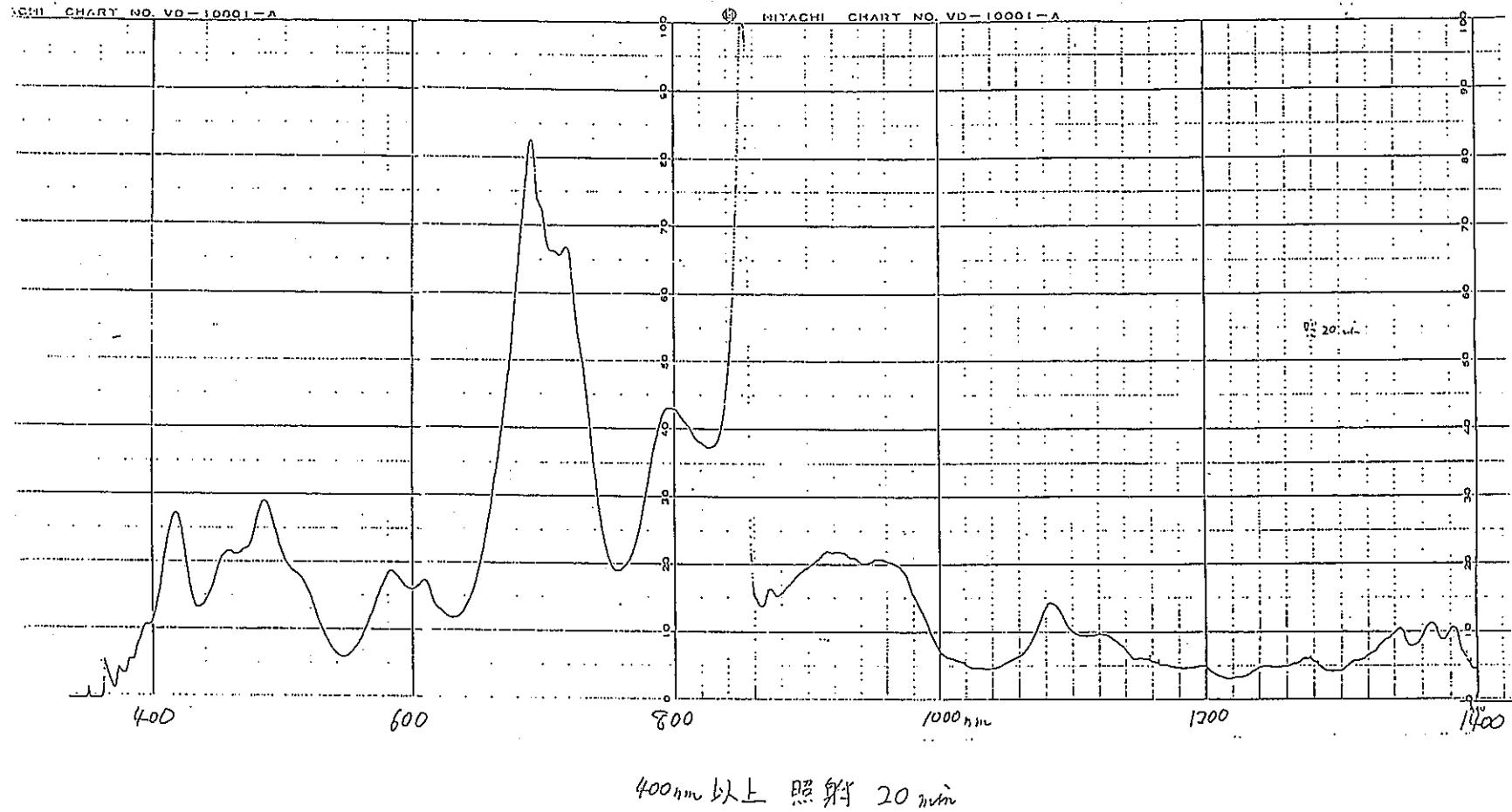


Fig. 15-5 Np の分光光度分析データ 5 (水銀ランプ)

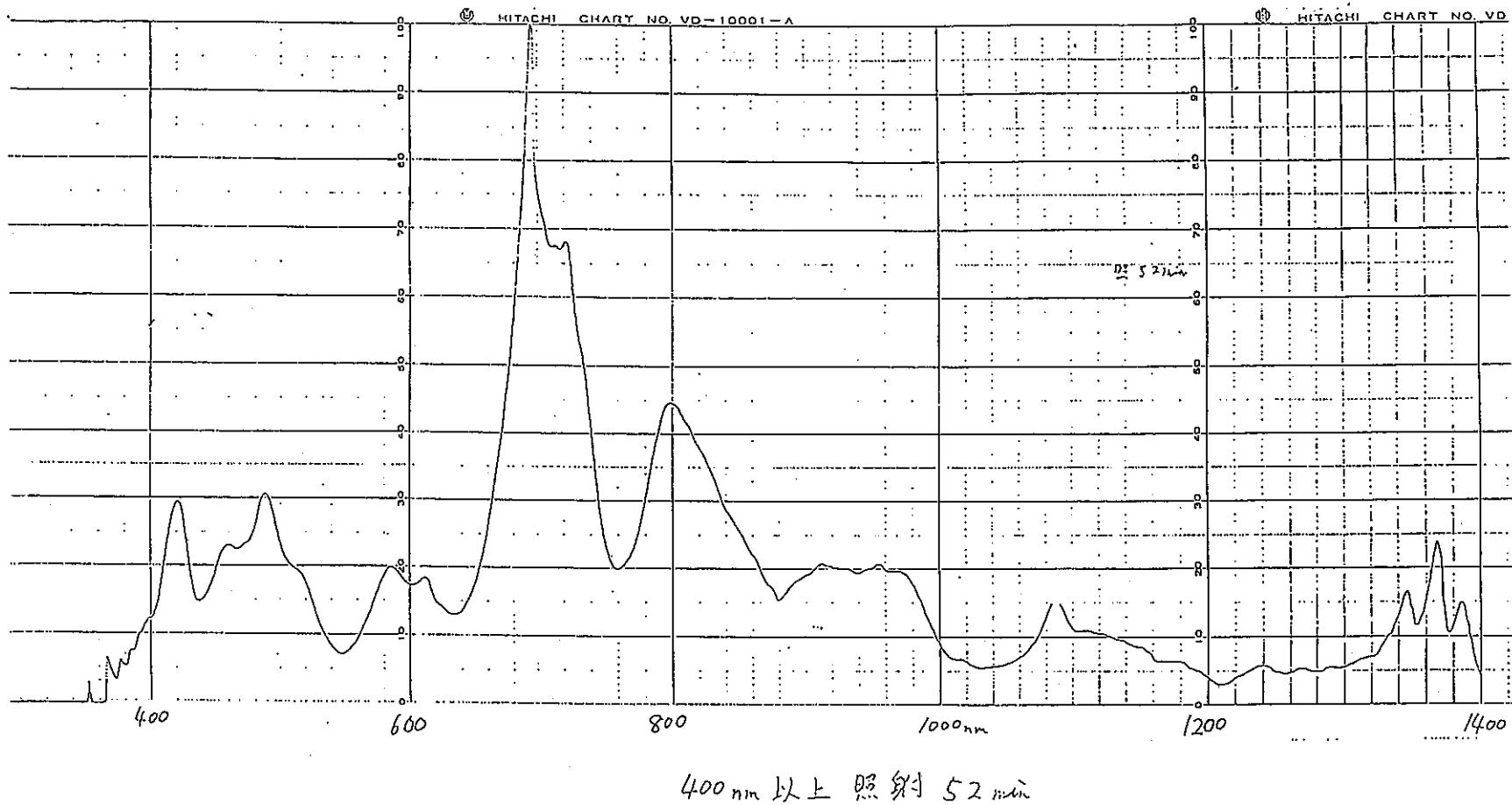


Fig. 15-6 Np の分光光度分析データ 6 (水銀ランプ)

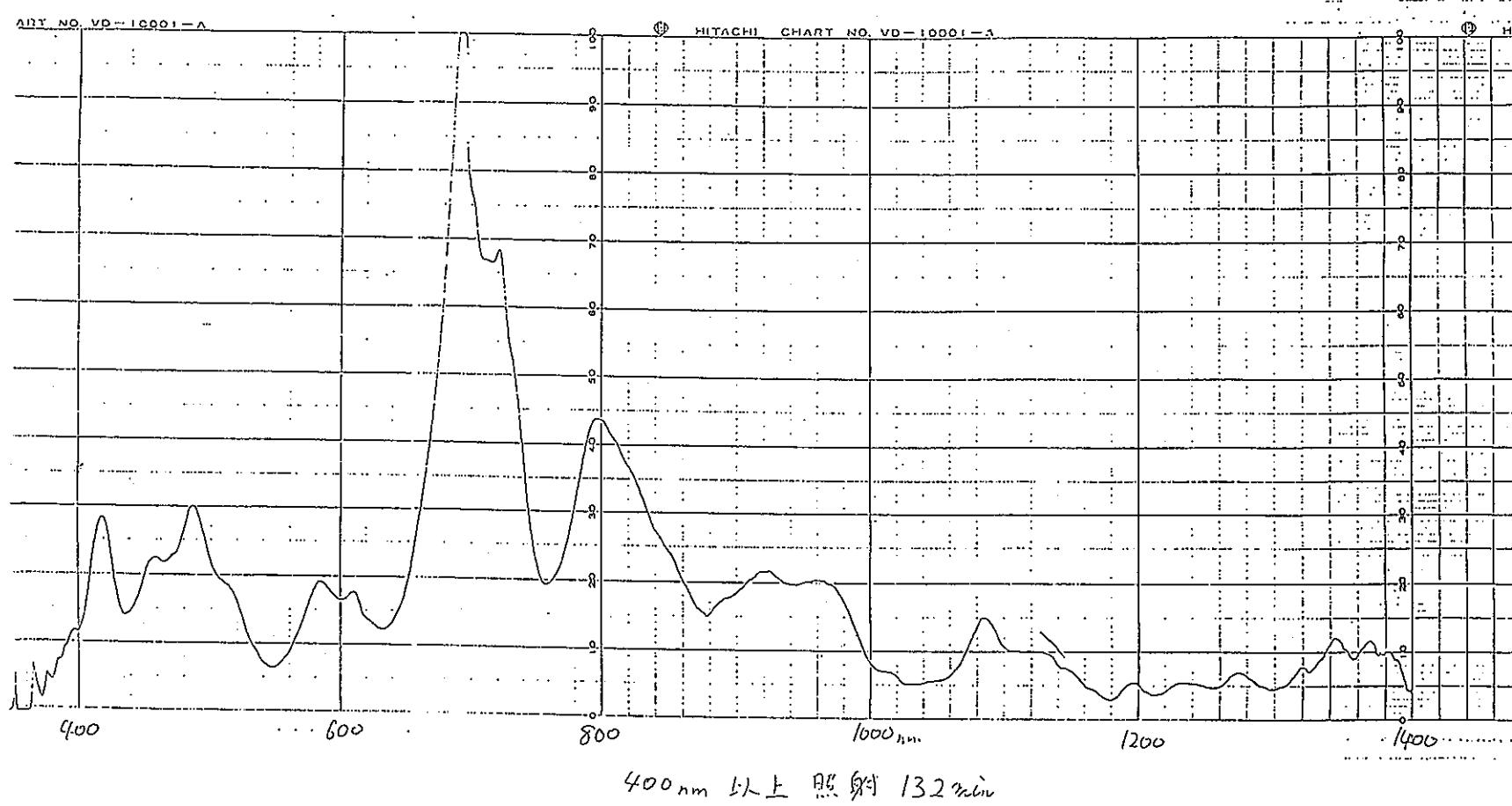
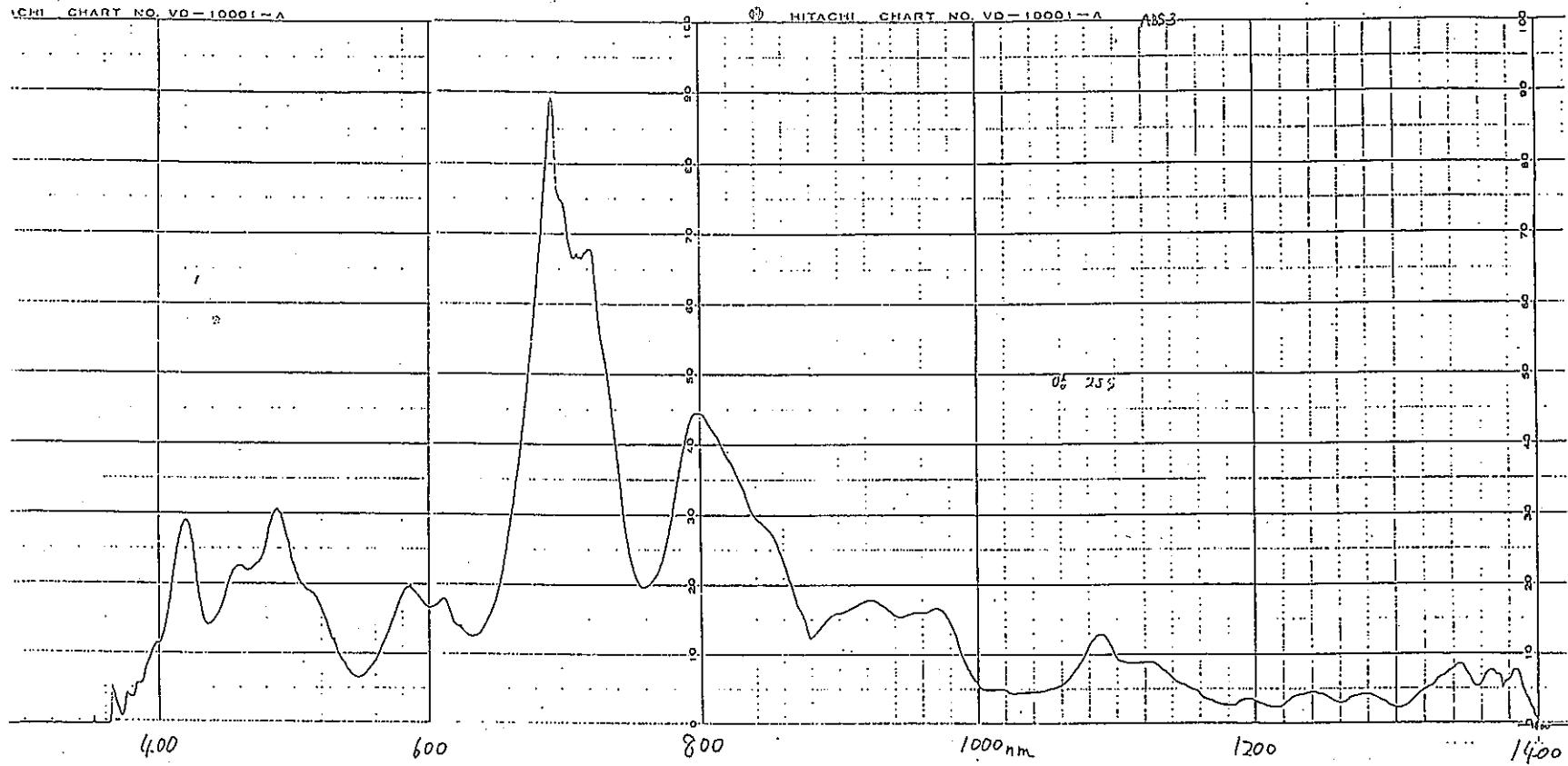
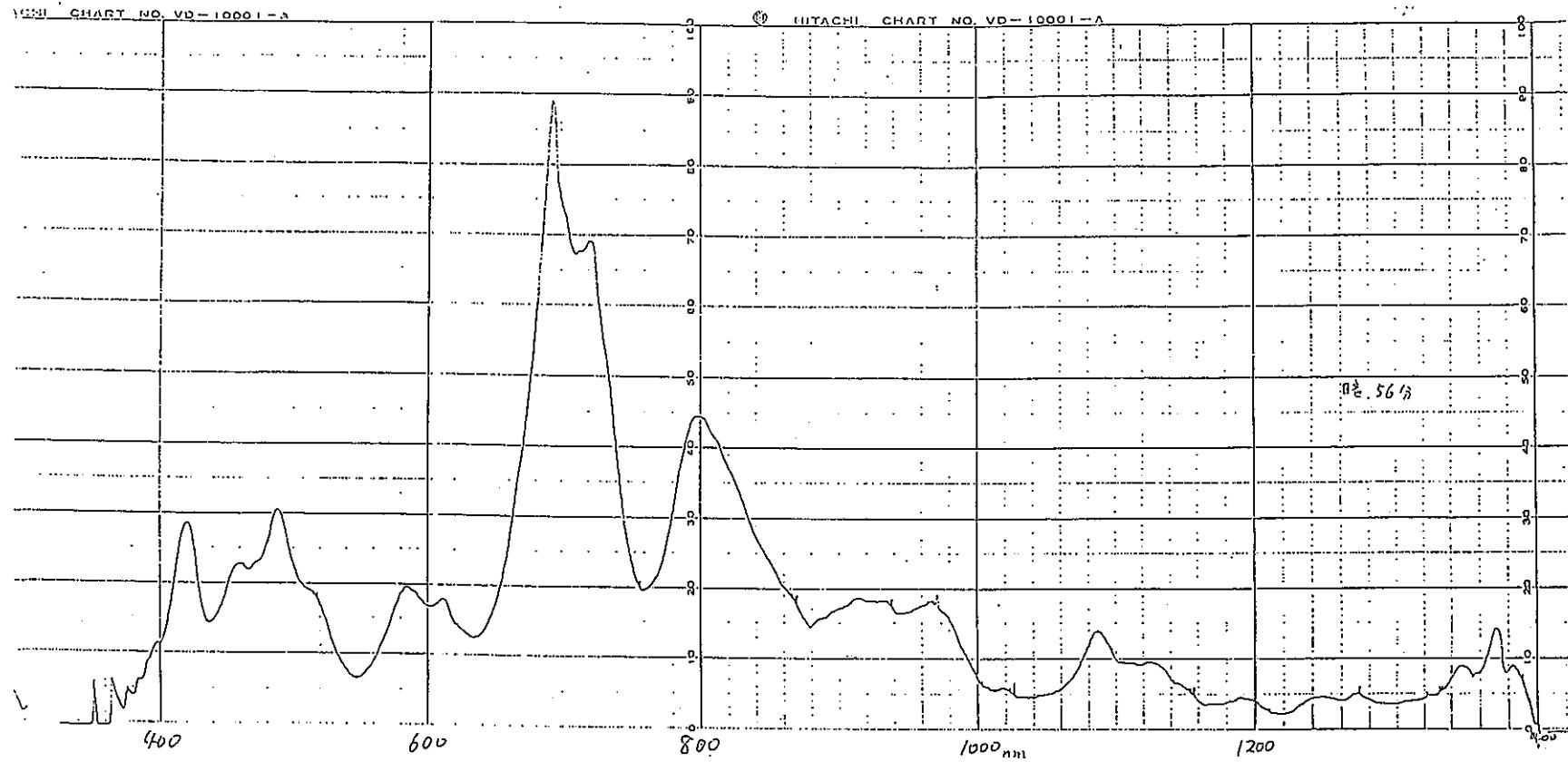


Fig. 15-7 Np の分光光度分析データ 7 (水銀ランプ)



暗反応 25 min

Fig. 15-8 Np の分光光度分析データ 8 (水銀ランプ)



暗反応 56 分

Fig. 15-9 Np の分光光度分析データ 9 (水銀ランプ)

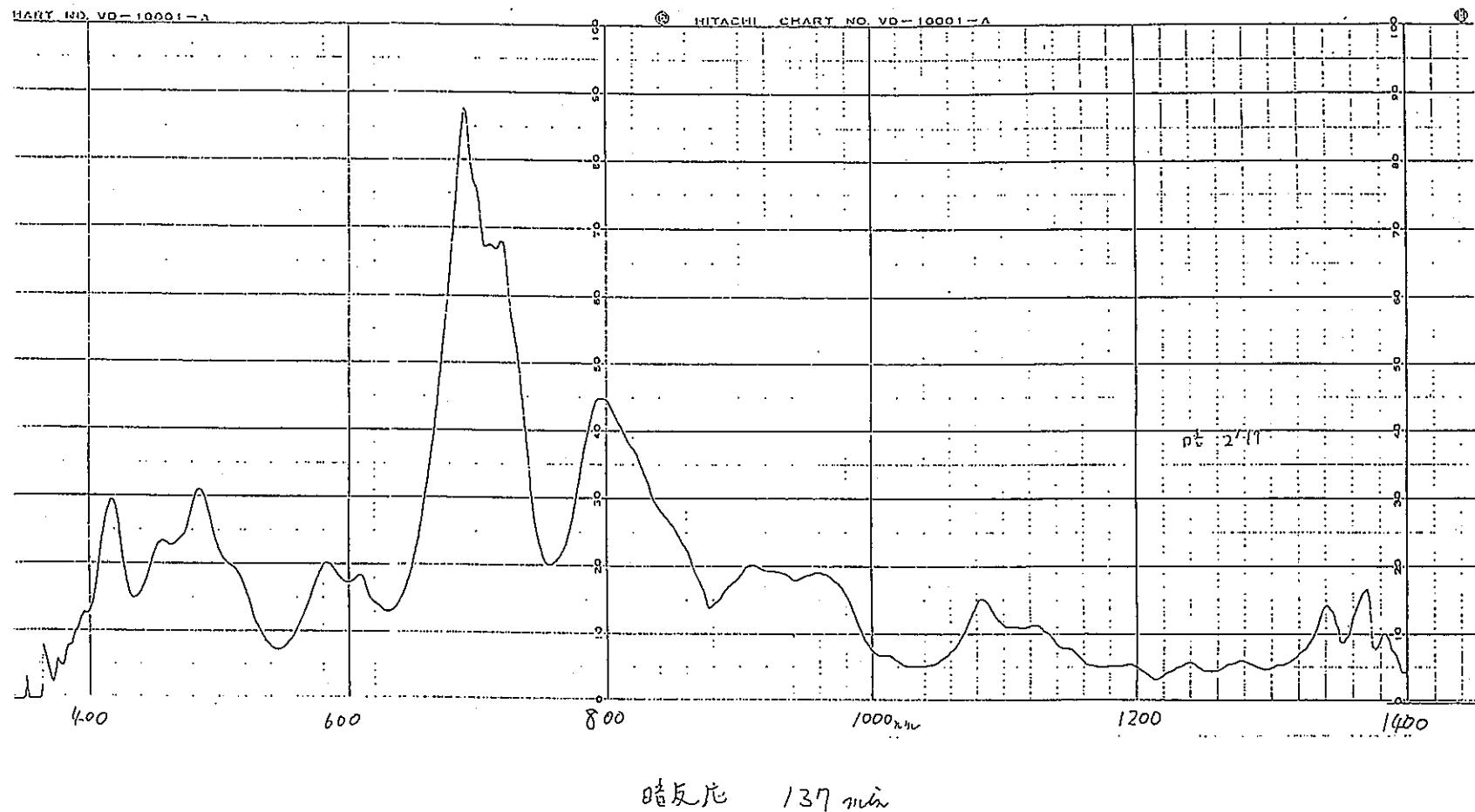


Fig. 15-10 Np の分光光度分析データ10 (水銀ランプ)

Table 1 The Absorption of Np

酸化状態	濃度 [M Np/l]	波長 [$m\mu$]	分子吸光係数	液 性	文 獻
III	0.005~0.14	* 233.5	2 295	1.0M HClO ₄	1, 2)
		* 267.0	1 593		
		* 787.5	48.2		
		* 661	30.5		
IV	0.005~0.14	* 361	11.9	1.0M HClO ₄	1, 2)
		* 428	23.9		
		* 504	22.9		
		* 590.5	16.1		
		* 743	43.0		
		* 825	24.5		
	0.0001~0.0131.	715	38	1.0M HNO ₃	3)
	0.002425	723	143.9	1.0M HClO ₄	1, 4~7)
	0.01300		144.6	1.0M HClO ₄	
	0.00752		126	1.0M HCl	
V	0.001775	964	191.2	1.0M HClO ₄	1, 4)
	0.01300		146.9	1.0M HClO ₄	
VI	0.005~0.14	* 617	23.7	1.0M HClO ₄	1, 2)
	0.00111		23.5	1.0M HCl	3, 5, 8)
	0.00111	983	325	1.0M HCl	1, 9, 10)
	0.01012		290.8	1.0M HClO ₄	1, 4)
	0.00111	985	306	1.0M H ₂ SO ₄	
VI	0.0125	1 230	44.8	1~2M HNO ₃	11, 12)

- 1) R. Sjoblom, J. C. Hindman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1744 (1951). 2) C. F. Metz, G. R. Waterbury, "Treatise on Analytical Chemistry", Part II, Vol. 9, p. 294, Interscience, New York (1962).
 3) E. K. Dukes, W. E. Shuler, DP-543 (1960). 4) J. C. Hindman, L. B. Magnusson, T. J. LaChapelle, *Nat. Nucl. Energy Ser.*, N-14B, 1039 (1949). 5) A. G. Rykov, G. N. Yakovlev, *Soviet Radiochem.*, 8, 20 (1956).
 6) J. C. Hindman, J. C. Sullivan, D. Cohen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 3278 (1953). 7) J. C. Hindman, J. C. Sullivan, D. Cohen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1S12 (1958). 8) A. G. Rykov, G. N. Yakovlev, *Soviet Radiochem.*, 8, 25 (1956). 9) D. M. Gruen, J. J. Katz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 3772 (1953). 10) L. B. Magnusson, J. R. Huizinga, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 2242 (1953). 11) C. A. Colvin, *Anal. Chem.*, 35, 805 (1963). 12) C. A. Colvin, HW-SA-2557 (1962).

Table 2 Puの光照射試験の試験条件

OPu Only

(還元剤10倍等量)

[HNO ₃] (N) 強度(W/cm ²)	3.0	6.0
1.0	2	
1.5	7	8

OPu, Np, Am 混合

(還元剤 10倍等量)

[HNO ₃] (N) 強度(W/cm ²)	0.5	3.0.	4.0	6.0	8.0
0.5		1			
1.0	3				
1.5		4,5	9	6	10

(還元剤 2倍等量)

[HNO ₃] (N) 強度(W/cm ²)	3.0
1.5	11,12
0.15	13

Pu濃度 : 1×10^{-2} MNp濃度 : 1×10^{-3} M

溶液温度 : 20 °C

還元剤 : HAN、ヒドラジン

(原子価無調整)

[HNO ₃] (N) 強度(W/cm ²)	3.0
0.15	14

ONp + イオン交換Pu (Amを分離、除去)

(還元剤 10倍等量)

[HNO ₃] (N) 強度(W/cm ²)	3.0
1.5	15,16

(原子価無調整)

[HNO ₃] (N) 強度(W/cm ²)	3.0
0.2	17

Table 3 Np の光照射試験の試験条件

○ H 3

infor file no.	硝酸濃度(N)	Np 濃度(M)	還元剤	光源	照射強度(W/cm ²)
H3-Np-L1	3.0	4×10^{-2}	原子価調整無し	Hgランプ(全波長)	1.5
H3-Np-L2	3.0	4×10^{-2}	HAN, ヒトラ2倍当量	Hgランプ(全波長)	1.5

○ H 4

infor file no.	硝酸濃度(N)	Np 濃度(M)	還元剤	光源	照射強度(W/cm ²)
H4-Np-L1	3.0	4×10^{-2}	HAN, ヒトラ2倍当量	半導体レーザー	21.2×10^{-3}
H4-Np-L2	3.0	4×10^{-2}	HAN, ヒトラ2倍当量	半導体レーザー	21.0×10^{-3}
H4-Np-L3	3.0	1×10^{-2}	HAN, ヒトラ2倍当量	半導体レーザー	20.0×10^{-3}
H4-Np-L4	3.0	4×10^{-2}	HAN, ヒトラ2倍当量	半導体レーザー	19.3×10^{-3}
H4-Np-L5	3.0	4×10^{-2}	HAN, ヒトラ2倍当量	暗反応	
H4-Np-L6	3.0	4×10^{-2}	原子価調整無し	半導体レーザー	18.8×10^{-3}
H4-Np-L7	3.0	4×10^{-2}	原子価調整無し	暗反応	
H4-Np-L8	3.0	4×10^{-2}	尿素2倍当量	Hgランプ(全波長)	1.4
H4-Np-L9	3.0	4×10^{-2}	尿素2倍当量	Hgランプ(400~600nm)	0.7

溶液温度 20°C

有 用 同 位 元 素 分 離 試 驗

新型濃縮技術開発室

石 井 克 典

1. はじめに

有用同位元素はライフサイエンス、医療、原子炉材料などへの応用が期待されている。しかし有用同位元素の利用が広い分野において盛んになるには、安い価格の製品を提供できるようになる必要があり、この目的にはレーザー法などの優れた同位体分離法の開発が不可欠である。

たとえば¹³Cは医療における有力な診断装置であるNMR断層撮影に用いられている重要な同位元素である。しかし¹³Cは現在日本では生産されておらず、外国において蒸留法等で生産された製品の輸入にたよっており、医療機関で手軽に使用するには高価である。しかしレーザー法を用いれば、現在の十分の一の価格で提供できるようになるといわれている。

また¹⁵Nは将来の高速増殖炉の燃料として有望視されている窒化物燃料への使用が考えられている。天然の窒素は99.63%の¹⁴Nと0.366%の¹⁵Nから成っているが、¹⁴Nは中性子吸収反応により放射性の¹⁴Cを生成する等の問題があり、¹⁵Nを濃縮する必要がある。窒素の濃縮には化学交換法が用いられているが、レーザー法を用いればさらに安価に提供できると思われる。

本報告書は私が平成4年度に行った有用同位元素のレーザー同位体分離の研究成果と今後の試験計画について述べたものである。

2. 有用同位元素の使用用途の調査研究

2.1 調査方法

米国DOEの報告書“Alternative Application of Atomic Vapor Laser Isotope Separation Technology”の有用同位元素の応用に関する部分の要約を行い、使用用途などについて調査を行った。

2.2 調査結果

以下に報告書の有用同位元素の応用に関する部分の要約を記す。

要 約

核燃料サイクルへの応用

核燃料サイクルをより安全、経済的、環境的にできる同位体は特に重要である。もしレーザー同位体分離技術を確立することができれば、国際間の核燃料サイクル市場において優位にたつことができると考えられる。

ガドリニウム同位体の原子炉への応用

原子炉のバーナブルポイゾンとして、天然同位体組成のガドリニウム酸化物が現在用いられている。もし濃縮¹⁵⁷Gdが利用できるようになると、50000MWD/ton以上の燃焼度を必要とする燃料要素の開発には非常に役立つと考えられる。高燃焼度は経済性、安全性、取扱の容易さ、使用済み燃料の貯蔵等に役立つ。

¹⁵⁷Gdの分離にはAVLISが最適である。カルトロンや遠心分離法などの他の方法では、経済性や使用できるガスに限りがあるので不適当である。

LLNLで初期的な試験が成功している。しかし蒸発や分離に関するデータはさらに収集する必要がある。また経済性に関する分析も必要である。

また骨粗しょう症の診断に用いられる放射性の¹⁵³Gdの製造にも応用できる。

プルトニウムの応用

NASAと DODは ^{238}Pu の放射性同位元素電子発電機への応用を考えている。必要とされる ^{238}Pu の量は 1 ton～数百Kg程度である。 ^{238}Pu は高純度を要するため特殊な原子炉(重水生産炉) 中での ^{237}Np の中性子照射で現在生産されている。AVLIS技術を用いて不純物を除去すれば、通常の原子炉での生産が可能となる。

^{244}Pu は同位体希釈によりプルトニウムプラントのインベントリーを高精度で測定するのに用いられる。同位体希釈質量分析により正確なプルトニウムの質量分析をするには1回の分析で 10^{-6} g の ^{244}Pu が必要である。世界中で1年につき0.1 g の需要がある。 ^{244}Pu はカルトロンやORNLの高フランクス同位体炉で現在生産されているが、AVLISの応用を決定するには慎重にコストを評価する必要がある。

^{242}Pu は保証と防護の分野に使用される。また ^{239}Pu は医療分野に使用される。

原子炉の被覆管からの ^{81}Zr とHfの除去

世界の多くの 413型原子炉は、ペレットの被覆にハフニウムとジルコニウムを用いている。しかし被覆中の ^{81}Zr と残留ハフニウムは中性子の吸収があり、経済性に悪影響を及ぼす。AVLIS 技術を用いれば ^{81}Zr とハフニウムを除去できる。LLNLの評価によると、 ^{81}Zr を除去した被覆を再利用すると、1 Kgあたり180\$の生産コストに対して、60-100\$の利益が上がる。しかし米国は燃料の再処理を行ないので生産コストは1 Kgあたり1000\$となる。

商業核廃棄物処分に対するAVLISの潜在的応用

核廃棄物における長期間のリスクは、主に中に含まれるアクチニド元素と ^{90}Tc , ^{129}I , ^{135}Cs などの長寿命の核分裂生成物のためである。これらの元素は化学的手法による分離が可能であるが、AVLISの応用も考えられる。

アクチニドの最大のリスクは廃棄物中のインベントリーに比例する。廃棄物中のインベントリーを減少させるには高い除染係数が必要になるが、化学的元素分離の手法よりもレーザー同位体分離の手法を用いた方が容易に目的を達成できると思われる。ただし分離する同位体ごとに異なったレーザーセットを使用するのは、コストの面から無理であろう。

アクチニドの核分裂生成物を化学的に分離した後、AVLISにより核分裂生成物同位体の分離を行うことが考えられている。ただし ^{137}Cs のような高γ線核種を AVLISで分離するには、ウランやプルトニウムを定期的に捕集板に接触するメンテナンスを改善する必要があ

るだろう。

トリチウムサイクルにおける応用

トリチウムプロセスに AVLIS技術が有効に使用された例は現在まで知られていない。AVLISより他の方法が優れているであろう。

他の同位体の濃縮

AVLIS はウランとプルトニウムを分離できる能力を有するが、周期表の他の元素への応用も考えられる。しかしそぞれの元素ごとに、蒸発、レーザー励起、捕集についてのR & Dが必要となる。レーザーは多くの同位体元素の吸収ピークに相当する領域で、連続的に波長を変えられる。それゆえ¹⁷⁰などの中程度の同位体の分離に関しては、AVLISとMLISが他の方法よりも相当有利である。

純粋な同位体からできたダイヤモンド

純粋な同位体からできたダイヤモンドは熱伝導率が優れている。GE社の報告によると、天然同位体組成の炭素からできたものよりも熱伝導率は約50%も多い。

純粋な同位体からできたダイヤモンドの応用としては、光学産業や原子力産業で使用される金属機械のための非常に鋭いダイヤモンド切断ナイフに使われたり、精密な加工は難しい加工用のドリルやグライダーに使用される。これらの応用の市場の規模は、一年間にキログラムのオーダーである。

AVLIS のレーザーシステムを使用すれば、ホルムアルデヒドの光解離により炭素の同位体分離が行える。

現在のところ、純粋な同位体からできたダイヤモンドの製造に、他の方法のかわりにレーザー同位体分離を用いてもあまり有利ではない。

¹³C, ¹⁵N, ¹⁷Oの医学用核磁気共鳴への応用

¹³Cのような同位体は磁気共鳴像 (MRI) 用の薬剤に応用できる。患者に十分な量の薬剤を投与すると、器官の局部新陳代謝の状態に関する情報を得るのに MRIが使用できる。診療所で繰り返し使用するには、¹³Cや¹⁵Nや¹⁷Oなどが 3 \$/g-10\$/gの比較的安い値段で入手できなければならない。

複合分離

小量同位体の分離にはカルトロンや遠心分離機が使用されてきたが、これらの施設は老朽化しており費用も高く、低いコストでの生産に向かない物質もある。レーザー法で同位体の総合的分離を行うには、それぞれの同位体ごとに特有のR & Dが必要となることを考慮に入れなければならない。同位体ごとに異なった原料とレーザー周波数と捕集システムが必要なので、AVLIS及びMLISは総合的な同位体分離システムではない。

天然には非常に低い濃度でしか存在しない有用同位体が多い。例えば¹⁵²Gdは骨粗しょう症の診断に用いられるが、天然には0.2%しか存在しない。もし濃度が数倍になれば、カルトロンによる高純度濃度のコストも低減されるであろう。AVLISの基礎的研究が¹⁶⁷Gdを用いて行われたが、他のランタニドの微量同位体にも同じ結果が予想できる。⁴⁶Caと⁴⁸Caは医学分野の研究と診断に用いられる。AVLISによるこれらの微量同位体の分離は経済的に非常に有利である。

AVLISの他の応用としては、中性子吸収断面積の小さいカドミウムやテルルの同位体がある。これらの同位体は耐中性子材料の製造に用いられるが、現在用いられているカルトロンによる製造ではコストが高く、幅広い使用に適さない。耐中性子材料は原子炉内部の装置に使用される。固体デバイスHgCdTeの放射化を低減するには、三つの元素について同位体分離を行い、中性子捕獲特性を減らすことが特に有益である。CaAs, InP, Si, Geからできた物質についても、同位体分離を行なうことでメリットがある。純粋な⁷⁶Geは粒子検出に有用である。

現在のAVLIS技術には魅力的でないように思える応用も幾つかある。

1. 同位体分離した水銀を使用すると、蛍光の効率が数パーセント増加する。一般で使すれば電力を節約できる。
2. AVLIS技術は核医薬として用いられる放射性同位体分離への潜在的応用についても評価されている。^{99m}Tcと²⁰¹Tlはよく用いられる核医薬として重要な同位体である。²⁰¹Tlは現在サイクロトロンで生産されているが、AVLIS技術を応用しても有利でないと思われる。^{99m}Tcは病院において⁹⁹Moの崩壊などにより得られる。⁹⁹Moは原子炉における²³⁵Uの核分裂により生産されている。⁹⁹Moを⁹⁸Moの中性子照射により得る場合はAVLIS技術が必要となる。この場合⁹⁹MoをAVLISにより未反応の⁹⁸Moから分離することになる。しかしこの応用は⁹⁹Moが強い放射能を有するため、現在のAVLIS技術では困難であると思われる。

3. ^{28}Si は天然同位体組成のシリコンよりも高い熱伝導率を有すると言われている。これは同位体的に純粋なダイヤモンドが常温で高い熱伝導率を有することからの推定であるが実際に確認できたわけではない。事実、シリコンと非常に物理的性質が似ているゲルマニウムにはこの性質は無い。もしこの性質が確認できれば、半導体産業などでシリコンチップからの熱消滅の促進に役立つであろう。しかし現在までのところ、熱消滅の促進が回路の集積化に特に役に立つわけではない。AVLISによる生産が行われるのは、熱伝導率の増加と経済的優越が確認されてからになるであろう。

3. ^{15}N レーザー同位体分離に関する調査研究

3.1 調査方法

オンライン情報検索システムDIALOGにより文献検索を行った。文献検索から得られた結果を参考にして、実際に文献を取り寄せて、分離係数、作業物質、照射波長等を調べた。

3.2 調査結果

調査結果は次ページ以降に示すとおりである。全部で27件の研究例が見つかった。調査結果は分離方法により以下のように分類した。

1. 可視光又は紫外光による光分解反応を用いた研究例
2. 赤外光+紫外光による2段階励起光分解反応を用いた研究例
3. 多光子解離反応を用いた研究例
4. レーザー誘起化学反応を用いた研究例
5. その他の方法を用いた研究例
6. 窒素15の同位体分離に応用できる研究例

3.2.1 可視光又は紫外光による光分解反応を用いた研究例

(1) U. Bosel, H. J. Neusser and E. W. Schlag:Chem. Phys. Lett., 61 (1979) 11.

"Production of isotopically pure molecules by dye laser excitation"

作業物質：対称テトラジン ($\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_4$)

レーザー：ArイオンレーザーポンプCW色素レーザー

波 長： 18134.5cm^{-1}

照射条件：60mWで2時間程度照射

作業物質の温度は室温、圧力は約1Torrと推定される。

分離過程： $\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_4 \rightarrow 2\text{HCN} + \text{N}_2$

分離係数： ^{15}N に関して1077, ^{13}C に関して1308

(2) K. B. Thakur and V. A. Job:Symposium on Quantum electronics (Held at)

Pune extended abstracts of contributed papers (1981) 151.

"Isotope selective laser photolysis of s-tetrazine"

作業物質：対称テトラジン ($H_2C_2N_4$)

レーザー： N_2 レーザーポンプ色素レーザー

ArイオンレーザーポンプCW色素レーザー

波 長：5513.9Å

照射条件：作業物質の温度は室温、圧力は約 1 Torr と推定される。

分離過程： $H_2C_2N_4 \rightarrow 2HCN + N_2$

分離係数：パルス光では 4.7、CW光では 1000 以上。

備 考：CW光で分離係数が高いのは、レーザーライン幅がせまく、正確なチューニングができるためと説明している。

(3) R. R. Karl Jr. and K. K. Innes: *Chem. Phys. Lett.*, 36 (1975) 275.

"Dye-laser-induced separation of nitrogen and carbon isotopes"

作業物質：対称テトラジン ($H_2C_2N_4$)

レーザー：ArイオンレーザーポンプCW色素レーザー

波 長：5515Å

照射条件：5 mW～25mW で 0.5 分から 30 分 照射

作業物質の温度は室温、圧力は約 1 Torr と推定される。

分離過程： $H_2C_2N_4 \rightarrow 2HCN + N_2$

分離係数：最大 72

(4) N. J. Turro, G. B. Schster, R. G. Bergman, K. J. Shea, J. H. Davis:

J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 4760.

"Isotopically selective photochemistry in molecular crystals"

作業物質：ベンゼンマトリクス中の対称テトラジン ($H_2C_2N_4$)

マトリスクの温度は 1.6K

レーザー： N_2 レーザーポンプ色素レーザー

波 長： 17766cm^{-1}

照射条件：数分間の照射

分離過程： $H_2C_2N_4 \rightarrow 2HCN + N_2$

分離係数： ^{15}N , ^{13}C に対して 1000 程度が得られる。

(5) B. Dellinger, D. S. King, R. M. Hochstrasser and A. B. Smith III:

J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 7138.

"High-resolution optical spectroscopy and laser isotope enrichment of matrix-isolated s-tetrazine in argon"

作業物質：アルゴンマトリクス中の対称テトラジン ($H_2C_2N_4$)

温度 4.2K, 希釈度は 1000 倍程度

レーザー : N₂ レーザーポンプ色素レーザー

波 長 : 17928.4 cm⁻¹

照射条件 : パルス繰り返し 50Hz で 5 分間照射

分離過程 : H₂C₂N₄ → 2HCN + N₂

分離係数 : 分離係数に関して具体的記述は無いが、照射後の可視スペクトルのデータでは H₂¹²C₂¹⁴N₄ は完全に消滅しており、分離係数は非常に大きい（1000以上はあると思われる）。

(6) P. A. Hackett, R. A. Back and S. Koda: Can., 56 (1978) 2981.

"Enrichment of nitrogen-15 by the direct laser photolysis of ammonia-d₃ in the A-X transition"

作業物質 : アンモニア (ND₃)

レーザー : N₂ レーザーポンプ色素レーザーの 2 倍波

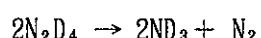
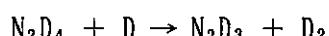
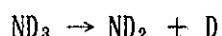
波 長 : 220.39 nm

照射条件 : 5 μJ のパルスを 10Hz で 3 時間照射

ND₃ の温度は室温、圧力は 300 Torr

アンモニア内の ¹⁵N 初期濃度は 0.40% ~ 47.5%

分離過程 : 記述は無いが



の反応で N₂ として濃縮されると推定される。

分離係数 : 最高で 4.8

(7) H. L. Chen: Patent US4064025 (1977)

"Separation of carbon and nitrogen isotopes by selective photodissociation azo or diazo compounds"

作業物質 : アゾ化合物またはジアゾアルカン

例えばアゾメタン (C₂H₆N₂) , ジアゾメタン (CH₂N₂) など

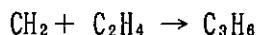
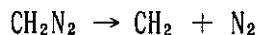
レーザー : 色素レーザーや TEA CO₂ レーザーなど

波 長 : ジアゾメタンに関して λ = 4358 Å

アゾメタンに関しては具体的記述は無いが 3200 Å < λ < 3900 Å 程度

照射条件 : エチレンスカベンジャーを含む

分離過程：ジアゾメタンに関して



アゾメタンに関しては記述無し。

分離係数：記述無し

3.2.2 赤外光+紫外光による2段階励起光分解反応を用いた研究例

(1) Y. Izawa, Y. Noguchi, C. Yamanaka: Oyobutsuri, 44 (1975) 898.

"Separation of nitrogen isotopes by laser light"

C. Yamanaka: Genshiryoku Kogyo, 21 (1975) 9.

"Development of energy by laser. Nuclear fusion and isotope separation"

Y. Izawa, Y. Noguchi, C. Yamanaka: Jpn. Conf. Radioisot., 12 (1976) 322.

"Separation of nitrogen isotopes by Laser light"

作業物質：アンモニア (NH_3)

レーザー：TEA CO_2 レーザー

アンモニアのフィルターを通った空気中放電光

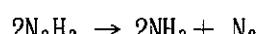
波 長： $\lambda_1 = 927\text{cm}^{-1}$, $\lambda_2 = 2205\text{\AA}$

照射条件：炭酸ガスレーザー光は 5mJ のパルスを 5000 ショット

紫外光 = 100W/cm^2

アンモニアの温度は常温、圧力は $10\text{Torr} \sim 100\text{Torr}$

分離過程： $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$



の反応で N_2 として濃縮される。

分離係数：最高で 9 程度

(2) R. V. Ambartsumyan, V. S. Letokhov, G. N. Makarov and A. A. Puretskii:

JETP Lett., 17 (1973) 63.

"Separation of nitrogen isotopes with a laser"

作業物質：アンモニア (NH_3)

レーザー：TEA CO_2 レーザー

アンモニアのフィルターを通った空気中放電光

波 長： $\lambda_1 = 947\text{cm}^{-1}$, $\lambda_2 = 45351\text{cm}^{-1}$

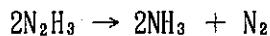
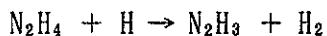
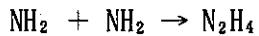
照射条件：炭酸ガスレーザー光のエネルギーは 60mJ / パルス

紫外光の放電の条件は $C=0.3\mu\text{F}$, $U=20\text{kV}$

アンモニアの温度は常温、圧力は 20Torr

$^{14}\text{NH}_3 : ^{15}\text{NH}_3 = 1 : 1$

分離過程 : $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$



の反応で N_2 として濃縮される。

分離係数 : 最高で 4

(3) P. F. Zittel: Report DOE/ER/01017-T1 (1986)

"A progress report and proposal concerning the study of isotopically selective, two step, photodissociation of polyatomic molecules"

作業物質 : 液体酸素, 液体窒素, 液体希ガスのような極低温溶媒中の N_2O 特に液体希ガス中の N_2O

レーザー : CO_2 レーザーの 2 倍波と ArF エキシマレーザー

波 長 : $\lambda_1 = \text{N}_2\text{O}$ の ν_3 振動に相当する周波数

$$\lambda_2 = 193\text{nm}$$

照射条件 : 記述無し

分離過程 : $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$

分離係数 : N_2O に関しては実験を行っていない。

OCS (酸素, 炭素, 硫黄それぞれ 1 原子から 3 原子分子) に関しては

$$^{12}\text{C} の \beta = 3.4$$

3.2.3 多光子解離反応を用いた研究例

(1) A. M. Glazova, A. G. Kudziev, G. I. Tkashelashvili and Eh. B. Shatberova:

Izv. Akad. Nauk Gruz. SSR. Ser. Khim., 12 (1986) 93.

"Study of isotope effect during dissociation of CF_3NF_2 perfluoromethylamine molecule in field of CO_2 laser radiation"

作業物質 : フッ素置換えメチルアミン (CF_3NF_2)

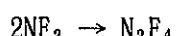
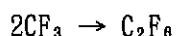
レーザー : TEA CO_2 レーザー

波 長 : 938.7cm^{-1}

照射条件 : エネルギー = $4\text{J}/\text{cm}^2$ パルス

CF_3NF_2 は常温

分離過程 : $\text{CF}_3\text{NF}_2 \rightarrow \text{CF}_3 + \text{NF}_2$



分離係数 : 4

(2) N. V. Chekalin, V. S. Dolzhikov, Yu. R. Kolomiysky, V. S. Likhman, V. S. Letokov and E. A. Ryabov: Phys. Lett. A, 29 (1976) 243.

"Isotope shift in the spectrum of multiquantum absorption of nitromethane molecule in intense IR field"

N. V. Chekalin, V. S. Dolzhikov, Yu. R. Kolomiysky, V. S. Likhman, V. S. Letokov and E. A. Ryabov: Appl. Phys., 13 (1977) 311.

"Experimental selection of molecules for isotope separation by multiple-photon dissociation in an intense IR field"

R. V. Ambartsumyan, G. I. Bekov, Yu. A. Gorokhov, V. S. Letokov, G. N. Makarov, V. I. Mishin, E. A. Ryabov, A. A. Puretskii, N. V. Chekalin:
Report KFK-tr-523; AED-Conf-77-070-001 (1977)

作業物質：ニトロメタン (CH_3NO_2)

レーザー : TEA CO_2 レーザー

波 長 : ν_7 振動を励起する場合は $10P(26)$

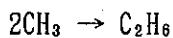
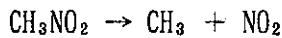
ν_{13} 振動を励起する場合は 1025cm^{-1}

照射条件 : 10^9W/cm^2 で 7000 ショット

作業物質の混合比 $\text{CH}_3^{15}\text{NO}_2 : \text{CH}_3^{14}\text{NO}_2 = 1 : 1$

圧力は 0.5Torr, 温度は常温

分離過程 : 記述は無いが



と推定される。

分離係数 : ν_7 を励起した場合に 1.65, ν_{13} を励起した場合には 1.18

(3) H. Chen and C. Borzileri: J. Appl. Phys., 50 (1979) 7177.

"Nitrogen isotope separation by multiphoton dissociation of methylamine"

H. Chen and C. Borzileri: Report UCRL-81744; Conf-790415-1 (1978)

"Nitrogen isotope separation by multiphoton dissociation of methylamine"

作業物質 : メチルアミン (CH_3NH_2)

レーザー : TEA CO_2 レーザー

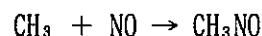
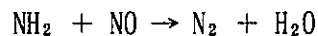
波 長 : $9P(24)$

照射条件 : フルエンス = 60J/cm^2

作業物質の温度は常温, 圧力は 1.0Torr

$\text{CH}_3^{14}\text{NH}_2 : \text{CH}_3^{15}\text{NH}_2 : \text{NO} = 1 : 1 : 4$

分離過程 : $\text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{NH}_2$



分離係数 : 最高で2.0

(4) S. A. Tuccio: Patent US 4193855 (1978)

"Isotope separation by multiphoton dissociation of methylamine with an infrared laser"

作業物質 : メチルアミン (CH_3NH_2)

レーザー : TEA CO_2 レーザー

波 長 : 10R (14)

照射条件 : 600~700mJで5000ショット照射

作業物質の温度は室温, 圧力は1.0~9.0Torr

分離過程 : $\text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{NH}_2$

NH_2 はアンモニアに変わる。

分離係数 : 最高で1.67

(5) C. P. Robinson, S. D. Rockwood, R. J. Jensen, J. L. Lyman and J. P. Aldridge:

Patent CA 1060840 A (1979)

"Laser isotope separation by multiple photon absorption"

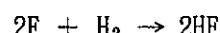
作業物質 : 三フッ化窒素 (NF_3)

レーザー : TEA CO_2 レーザー

波 長 : 記述無し

照射条件 : スカベンジャーとして水素を含む。

分離過程 : $\text{NF}_3 \rightarrow \text{NF}_2 + \text{F}$



分離係数 : 記述無し

備 考 : 実験は行っていない。

(6) E. B. Aslanidi, A. B. Bakhtadze, K. V. Baiadze, R. I. Zainullin, M. N. Kerner and

Yu. S. Turishchey: Soobshch. Akad. Nauk. Gruz. SSR, 90 (1978) 573.

"Separation of isotopes of carbon, boron, and nitrogen in a strong infrared laser field"

作業物質 : 三フッ化窒素 (NF_3)

レーザー : TEA CO_2 レーザー

波 長 : 1031cm^{-1} (ν_1 振動) や 907cm^{-1} (ν_3 振動)

照射条件 : 記述無し

分離過程 : $\text{NF}_3 \rightarrow \text{NF}_2 + \text{F}$

分離係数 : 記述無し

備 考 : 実験は行っていない。

(7) V. D. Borman, B. I. Nikolaev and V. I. Troyan: At. Energ., 40 (1976) 69.

"On the possibility of stimulating an isotopically selective heterogeneous reaction by laser radiation

作業物質 : アンモニア (NH_3)

レーザー : CO_2 レーザー

波 長 : $10.6 \mu\text{m}$

照射条件 : 記述無し

分離過程 : $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$

$2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$

$2\text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2$

分離係数 : 記述無し

備 考 : 実験は行っていない。

(8) L. P. Kudrin: Report IAE-2412 (1977)

"Experiments on isotope separation in the infrared laser radiation field"

作業物質 : アンモニア (NH_3)

レーザー : CO_2 レーザー

波 長 : $10.7 \mu\text{m}$

照射条件 : 記述無し

分離過程 : NH_3 を N_2 に分解する。

分離係数 : 記述無し

備 考 : 実験は行っていない。

3.2.4 レーザー誘起化学反応を用いた研究例

(1) A. Hartford jr. and S. A. Tuccio: Chem. Phys. Lett., 60 (1979) 431.

"Nitrogen isotope enrichment via infrared laser induced isomerization of methyl and ethyl isocyanide"

A. Hartford jr. and S. A. Tuccio: Patent US 4202741 (1978)

"Enrichment of nitrogen isotopes by induced isomerization of isocyanides"

作業物質 : メチルイソシアニド (CH_3NC)

エチルイソシアニド ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NC}$)

レーザー : TEA CO_2 レーザー

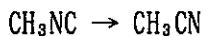
波 長：メチルイソシアニドの場合 10P(40), 945cm⁻¹

エチルイソシアニドの場合 10P(34), 984cm⁻¹

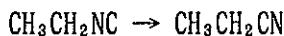
照射条件：400～500mJのエネルギーで1000～2500ショット照射

作業物質の温度は室温、圧力は0.5Torr～10.0Torr

分離過程：メチルイソシアニドの場合



エチルイソシアニドの場合



残ったシアニドと生成したニトリルはクロマトグラフ技術で容易に分離できる。

分離係数：メチルイソシアニドに関して1.24～1.34

エチルイソシアニドに関して1.19

備 考：1000cm⁻¹の吸収の同位体シフトは4cm⁻¹程度である。

2150cm⁻¹の吸収は同位体シフトが40cm⁻¹があるので、さらに大きな分離係数が期待できる。

- (2) N. G. Basov, Eh. M. Belenov, V. A. Isakov, E. P. Markin, A. N. Oraevskii, V. I. Romanenko and N. B. Ferapontov:Sov. J. Quant. Electron., 5 (1975) 510.

"Laser-stimulated chemical reactions and isotope separation"

作業物質：空気 (N₂+O₂)

レーザー：Qスイッチルビーレーザーと

液体窒素中の誘導ラマン散乱の第1ストークス光

照射条件：ストークス光のエネルギーは0.8～1.4J／パルス

作業物質の温度は室温、圧力は200～500Torr

分離過程：N₂ + O₂ → 2NO

分離係数：約600

- (3) V. Laurent, T. Kikindai:Bull. Soc. Chim. Fr., (1972) 1258.

"Two chemical reactions that can be activated by the infrared radiation of a carbon dioxide laser"

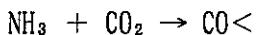
作業物質：NH₃ + CO₂ または NH₃ + NO₂

レーザー：CO₂レーザー

波 長：10.6 μm

照射条件：記述無し

分離過程：NH₃ + CO₂の場合



を利用する。

$\text{NH}_3 + \text{NO}_2$ の場合は記述無し。

分離係数：記述無し

備 考：同位体分離に関する実験は行われていない。

(4) J. R. McDonald and A. P. Andrew: Patent US 154348 (1981)

"Separating light isotopes such as nitrogen15 from naturally abundant gases like nitric oxide"

内 容：文献未入手のため詳細は不明である。

NO と CO_2 の反応を利用して分離するようである。

(5) C. Schmidt: Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng., 99 (1977) 271.

"Laser-induced association as a possibility for isotope separation"

内 容：文献未入手のため詳細は不明である。

会合現象を利用して分離するようである。

(6) D. F. McLaughlin, W. H. Christiansen: Proc. Int. Conf. Lasers., (1987) 43.

"Investigation of nitrogen oxidation under condition of vibrational non-equilibrium"

内 容：文献未入手のため詳細は不明である。

$\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$ の反応を利用して分離するようである。

(7) D. F. MacLaughlin: Laser-induced oxidation of nitrogen as a technique for isotope separation, (Univ. of Washington, Seattle, 1981)

作業物質： $\text{N}_2 + \text{O}$

レーザー：CW HF化学レーザー

波 長：不明

照射条件：不明

分離過程：CW HF化学レーザーで $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ を励起し、 N_2 にエネルギーをポンプする。 O_2 はスパーク放電で生成する。

非調和振動分子間の振動－振動エネルギー移動プロセスにより、重い同位体が濃縮された反応生成物できる。

分離係数：不明

備 考：文献未入手のため詳細は不明

3.2.5 その他の方法を用いた研究例

(1) J. Gelbwachs and T. S. Hartwick: IEEE. J. Quantum. Electron., 11 (1975) 52.

"Radiation-pressure separation of molecules and atoms"

作業物質：一酸化窒素 (NO) またはアンモニア (NH₃)

作業物質は細長い円柱状の管に入っている。

レーザー：アンモニアの場合はマイクロウエーブ

一酸化窒素の場合は紫外光

波 長：アンモニアの場合12.6mm

一酸化窒素の場合230nm

照射条件：一酸化窒素の分離に関しては10W程度の光

圧力は1 Torr, 管の長さは1 m

分離過程：光の運動量による放射圧で分離する。

分離係数：理論計算より光1Wのあたりの分離係数は

アンモニアに関しては 2×10^{-4}

一酸化窒素に関しては0.3

備 考：理論による分析のみで、実験は行っていない。

(2) A. K. Folin and P. L. Chapovskii: JETP. Lett., 38 (1983) 549.

"Observation of light-induced drift of ammonia molecules"

作業物質：アンモニア (NH₃)

作業物質は細長い円柱状の管に入っている。

レーザー：CW CO₂ レーザー

波 長：9R(10)

照射条件：レーザー出力は200W/cm²

作業物質の温度は室温、圧力は2.2~18.0Torr

管の長さは1.5m

分離過程：LID効果により分解する。

分離係数：最高で1.98

3.2.6 窒素15の同位体分離に応用できる研究例

(1) J. L. Lyman and J. Jensen: Chem. Phys. Lett., 13 (1972) 421.

"Laser induced dissociation of N₂F₄"

内 容：N₂F₄の多光子解離について調べている。

(2) P. Lavigne, J. L. Lachambre and G. Otis: Opt. Commun., 22 (1977) 75.

"Photodissociation of N₂F₄ by a nanosecond CO₂ laser pulse"

内 容：N₂F₄の多光子解離について調べている。

- (3) Aa. S. Sudbo, P. A. Sculz, E. R. Grant, Y. R. Shen and Y. T. Lee:
J. Chem. Phys., 68 (1978) 1306.
"Multiphoton dissociation products from halogenated hydrocarbon"
Aa. S. Sudbo, P. A. Sculz, E. R. Grant, Y. R. Shen and Y. T. Lee:
J. Chem. Phys., 70 (1979) 912.
"Simple bond rupture reactions in multiphoton dissociation of molecules"
内 容： N_2F_4 の多光子解離について調べている。
- (4) J. D. Campbell, G. Hancock, J. B. Halpern and K. H. Welge:
Chem. Phys. Lett., 44 (1976) 404.
"Off resonant dissociation of NH_3 to ground state Fragments by pulsed CO_2 laser
radiation"
内 容： NH_3 の多光子解離について調べている。
- (5) S. V. Filseth, J. Danon, D. Feldmann, J. D. Campbell and K. H. Welge:
Chem. Phys. Lett., 63 (1979) 615.
"Infrared multiple-photon dissociation of N_2H_4 and CH_3NH_2 . Fluence dependence
of the production of NH_2 "
内 容： N_2F_4 と CH_3NH_2 の多光子解離について調べている。
- (6) H. Reisler, F. Kong, A. M. Renlund and C. Witting:
J. Chem. Phys., 76 (1982) 997.
"The unimolecular reaction of isolated CF_3CN : Energy disposal into CN product
degrees of freedom"
内 容： CF_3CN の多光子解離について調べている。
- (7) M. L. Lesieck and W. A. Guillory: J. Chem. Phys., 66 (1977) 4239.
"Energy partitioning in CN(X) produced in the infrared laser
induced photofragmentation of CH_3CN "
内 容： CH_3CN の多光子解離について調べている。
- (8) J. L. Lyman, W. C. Danen, A. C. Nilsson and A. V. Nowak: J. Chem. Phys., 71 (1979) 1206.
"Multiple-photon excitation of difluoroamino sulfur pentafluoride:
A study of absorption and dissociation"
内 容： SF_5NF_2 の多光子解離について調べている。
- (9) N. G. Basov, E. P. Markin, A. N. Oraevskii, A. V. Pankratov and A. N. Skachkov:
ZhETF Pis. Red., 14 (1971) 251.
"Stimulation of chemical processes by infrared laser radiation"

内 容 : $N_2F_4 - NO$, $N_2F_4 - NO - N_2$, $N_2F_4 - NO - CF_4$, $N_2F_4 - NO - NF_3$,
 $N_2F_4 - NO - Xe$, $N_2F_4 - N_2O$, $N_2F_4 - H_2$, $N_2F_4 - CH_4$,
 $N_2F_4 - BCl_3$ の系に対し CO_2 レーザーを照射した結果について調べている。

(10) J. C. Stephenson and M. Freund: *J. Chem. Phys.*, 65 (1976) 4303.

"Infrared laser-enhanced reactions: Chemistry of $NO(v=1)$ with O_3 "

内 容 : レーザーによる NO と O_3 の化学反応の促進について調べている。

3.3 考 察

3.3.1 可視光又は紫外光による光分解反応を用いた研究例

全部で 7 件の研究例があったが、そのほとんどは色素レーザーによるテトラジンの光分解であった [3.2.1 節(1)~(5)]。テトラジンの光分解は分離係数が非常に高い。特にアルゴンマトリクス等の固相をターゲットに選んだ場合は、分離係数は 10000 にも達する。しかし欠点として作業物質のテトラジンが高価な点がある。この方法は少量の高濃縮度の製品を得たい場合に適している。

ND_3 の光分解 [3.2.1 節(6)] は作業物質が高価であり、分離係数も 4.3 と低く、色素レーザーの倍波を利用しているので効率も悪い。したがって実用化は無理であろう。

アゾ化合物またはジアゾアルカンの光分解 [3.2.1 節(7)] は分離係数不明であり、実用化が可能かどうかの評価はできない。

3.3.2 赤外光+紫外光による 2 段階レーザー光分解反応を用いた研究例

全部で 3 件の研究例があった。アンモニアの光分解 [3.2.2 節(1), (2)] は作業物質が比較的安価であるという利点があるが、分離係数は 9 度と低い。したがって実用化はおそらく困難であろう。分離係数を下げている要因として、分離光として空気中放電による紫外光を使用していることが考えられる。空気中放電光のかわりに適当なエキシマレーザーや色素レーザーの倍波等を使用すれば、分離係数が向上する可能性がある。

N_2O の光分解 [3.2.2 節(3)] は実験計画だけで実験等は行っていないようである。しかし OCS を用いた実験は行われており、分離係数は 3.4 と低い。OCS の結果から N_2O について推定すれば、実用化は困難であろうと思われる。

3.3.3 多光子解離反応を用いた研究例

全部で 8 件の研究例があった。作業物質として CF_3NF_2 [3.2.3 節(1)], [3.2.3 節 CH_2NO_2 (2)], CH_3NH_2 [3.2.3 節(3), (4)], NF_3 [3.2.3 節(5), (6)], NH_3 [3.2.3 節(7), (8)] 等が用いられているが、分離係数は最高で 4 度と非常に低く、今のところ実用化は困難と思われる。分離係数を上げるには適当な作業物質を見つけることが必要である。

3.3.4 レーザー誘起化学反応を用いた研究例

全部で7件の研究例があった。TEA CO₂レーザーによるCH₃NC及びCH₃CH₂NCのニトリルへの異性化[3.2.4節(1)]は、分離係数が1.34と非常に低く、実用化はまず不可能であろう。

Qスイッチルビーレーザーと液体窒素中の誘導ラマン散乱光による窒素の酸化反応[3.2.4節(2)]は分離係数が約600と高く、作業物質も空気を使用できるので、原料費を必要としない等の利点がある。しかしこの方法はレーザーにより同位体分子に選択的にエネルギーを与えるのではなく、非調和振動分子間の振動一振動エネルギー移動プロセスにより重い同位体が濃縮された反応生成物ができるという効果を利用しているためエネルギー効率の良さに関して疑問が残る。したがって実用化には経済性の十分な検討が必要である。

CO₂レーザーによる尿素の生成反応[3.2.4節(3)]は作業物質がアンモニアと二酸化炭素であるため、比較的安価であるという利点がある。しかし同位体分離の実験は実際には行われておらず、分離係数等も不明である。

一酸化窒素と二酸化炭素の反応の[3.2.4節(4)]と会合現象[3.2.4節(5)]を利用した研究例があるが、文献入手していないため詳細は不明である。

CW HF 化学レーザーによる窒素の酸化反応[3.2.4節(6), (7)]は、濃縮原理[3.2.4節(2)]と同じであるが、N₂分子の励起方法が異なっている。この方法ではまず¹²C¹⁸O₂をHF化学レーザーで励起、N₂にエネルギーをポンプする。文献入手していないため分離係数等は不明であるため、実用化できるかどうかは判断できないが、[3.2.4節(2)]と同じ理由から経済性の十分な検討が必要であろう。

3.3.5 その他の方法を用いた研究例

レーザー光の放射圧による一酸化窒素あるいはアンモニアの分離[3.2.5節(1)]は理論計算による分離係数の予測がされているのみで、実験による分離係数の測定はされていないようである。また計算には光の放射圧による効果のみが考慮されており、さらに寄与が大きいLIDの効果は無視されている。したがってこの計算による分離係数の予測は疑わしいと思われる。

CW CO₂レーザーを用いたアンモニアのLIDによる分離[3.2.5節(2)]、分離係数は1.98と小さい。この方法の利点は化学形態を変えずに分離できるので、廃棄物であるアンモニアガスには不純物が含まれておらず、そのまま化学工業用として売却できるため原料費はほとんどかからないことである。またカスケードが容易に組めることも利点である。しかし選択励起分子の衝突断面積の変化(0.5%程度)による拡散挙動の相違を利用するので一分子を分離するにはかなりの光子が必要であり、エネルギー効率は悪いと思われる。したがって実用化には経済性の面で問題がある。

3.3.6 窒素15の同位体分離に応用できる研究例

多光子解離反応を用いた同位体分離に使用できる作業物質として、 N_2F_4 [3.2.6節(1)～(3)]、 N_2H_4 [3.2.6節(5)]、 CF_3CN [3.2.6節(6)]、 CH_3CN [3.2.6節(7)]、 SF_5NF_2 [3.2.6節(8)] 等がある。

CW CO_2 レーザーにより誘起される N_2F_4 の化学反応 [3.2.6節(9)] はレーザー誘起化学反応を用いた同位体分離に応用できる。

3.4 結論

レーザー法による軽元素の同位体分離で十分な経済性を上げるには、次の条件が必要であると考えられる。

1. 分離係数が十分大きいこと。（理想的条件で数百以上）
2. 原料となる物質が安価で、大量に調達できること。（アンモニアや炭酸ガスの値段程度）
3. エネルギー効率が良いこと。すなわち効率の良いレーザーでしかも使用する光子数が少ないこと。（炭酸ガスレーザーによる赤外光子解離程度）

これらの条件を全て満たす研究例は、文献調査研究では発見できなかった。したがって経済的に他の方法（化学交換法など）より優れた、窒素15のレーザー同位体分離法を開発するには独自の工夫が必要である。

4. 有用同位元素のレーザー同位体分離試験計画

4.1 概 要

分子レーザー法応用研究の一環として、有用同位元素のレーザー同位体分離を行うことを目的とする。目的とする元素は水素、ホウ素、炭素、窒素、酸素、塩素、硫黄、ケイ素等とする。分子レーザー法の応用ということで、作業物質は気体分子とし、また使用するレーザーは赤外レーザーを用いることにする。

赤外域で十分な出力で発振するレーザーとして、 CO_2 レーザー、 CO レーザー、 NH_3 レーザー、 P-H_2 ラマンレーザー等があるが、これらは離散的にしか波長が変えられない。そのため作業物質はレーザー発振波長付近に吸収を持つ必要があり、限られてくる。一例として下表のようなレーザーと作業物質の組み合わせなどが考えられる^[1]。

元 素	作業 物 質	レ ザ ー
水 素	CDF_3	CO_2
ホウ素	BCl_3	CO_2
炭 素	CF_3I	CO_2
窒 素	NH_3	CO_2
酸 素	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	CO_2
塩 素	CCl_4	CO_2
硫 黄	SF_6	CO_2
ケイ 素	SiF_4	CO_2

表4.1 レーザー同位体分離を行う場合の作業物の一例

分離方法の選択であるが、分子レーザー法の応用ということで、多光子解離法を用いるのが適当である。たとえば水素、炭素、硫黄のように、多光子解離法により高い分離係数が得られ、他のレーザー法より明らかに優れている元素も知られている。一方ホウ素や窒素のように多光子解離では十分な分離係数が得られない場合もある^[1]。したがって分離する元素によって研究の方針を変更する必要がある。以下に研究方針を示す。

まず前者の場合であるが、すでに過去の研究により多光子解離法により高い分離係数が得られることが分かっている。したがってまずは類似の実験室規模の試験装置を用いて再現試験を行い、高い分離係数が得られることを確認する。次に過去の研究例などで未だ行われていない圧力、温度、周波数、フルエンス等の条件で試験を行ったり、2波長以上のレーザー光を用いて多波長試験を実施し、条件の最適化をはかる。実験室規模の試験装置で最適な条

件が見つかったら、高繰り返しレーザー光とガスフロー分離セルを用いて大量生産に関する研究を行う。このとき高繰り返しレーザーとしてQスイッチ CO₂ レーザーを利用することを提案したい。

多光子解離にQスイッチCO₂ レーザーを利用している研究例として、ドイツのMax-Plank研究所のD'Ambrosioらの研究がある^[2]。彼らの研究によると、QスイッチCO₂ レーザーは TEA CO₂ レーザーに比べて高繰り返し率（カタログ製品でも100Hz程度が市販されている。彼らの研究では20kHzのレーザーが用いられている。）、パルス安定性の点で優れている。またレーザーガスの寿命やレーザー装置本体の寿命も長く、濃縮コストの低減に役立つとされている。

次に後者の場合であるが、過去の研究と同じ方法を用いたのでは、高い分離係数が得られないことが分かっており、独自の工夫が必要となる。低い分離係数しか得られない最大の理由として、作業物質の選定が悪い場合を考えられる。そこで過去の研究例で未だに試みられていない作業物質を用いれば、多光子解離法でも高い分離係数が得られる可能性がある。しかし作業物質の吸収波長とレーザー光の波長が一致する必要があり、簡単に見つかる可能性は少ない。また前章の文献調査研究で述べたように、窒素15のような元素では考えられるほどんどすべての作業物質が試みられているにもかかわらず、分離係数は非常に小さい。したがってこのような場合には、多光子解離法以外の何らか別の方法を用いなければならない。

この別 の方法としてロシアの Bordoらがおこなっている方法が考えられる^[3]。彼らは図4.1に示したような実験装置により、振動励起分子と非振動励起分子の脱着確率の相違を利用して硫黄の同位体分離を行っている。CW CO₂ レーザーで気相中の³²SF₆の振動エネルギー準位を選択励起する。振動励起状態にある³²SF₆は非振動励起状態にある³⁴SF₆と同じように分離膜の表面に吸着する。分離膜表面に吸着した³²SF₆は振動励起状態にあるので、表面から脱着して再び気相中に戻る。一方³⁴SF₆は振動励起状態にはないのでそのまま分離膜表面に残り、やがて分離膜の内部を拡散して別の表面へ放出される。その結果、振動励起していない同位体分子の方が振動励起した同位体分子に比べて透過にくくなり分離される。分離係数として2程度が得られている。（図4.2を参照）

Bordo らの方法の分離係数は2程度と小さいが、化学形態を変えずに分離できるプロセスであるため、ガス拡散法のように容易にカスケードが組める。例えば窒素15を99.9%まで濃縮するのには約39段必要であり、CO₂ レーザー1光子のエネルギーは0.1eVであるから、理想的な状態で分離に必要なエネルギーは1分子あたり 3.9eVとなる。一方、分子を解離させるには約3.0eV 必要であるので、理想的な状態で多光子解離法による分離に必要なエネルギーは1分子あたり 3.0eVである。したがってエネルギー効率的には多光子解離法とほとんど変わらない。

4.2 試験工程

当面5か年の試験スケジュールを表4.2に示す。

項目	4年度	5年度	6年度	7年度	8年度	9年度
1.調査研究						
2.基礎試験 装置の製作		---				
3.多光子解離 法基礎試験			---			
4.吸着法 基礎試験			---			
5.量産化試験 装置の製作				---		
6.量産化試験					---	

表4.2 有用同位元素のレーザー同位体分離試験のスケジュール

多光子解離法基礎試験では水素、炭素、酸素、塩素、硫黄、ケイ素を分離する。吸着法ではホウ素、窒素を分離する。

4.3 試験装置

4.3.1 ガス供給装置と分析装置

ガス供給装置と分析装置の概略を図4.3に示す。ガス供給装置は試験に必要な気体試料を調整し、照射セルまたは質量分析室に気体試料を供給する。排気はロータリーポンプで行い、真圧度は0.1Torr程度を予定している。装置内の真圧度はピラニー真圧計で、気体試料の圧力はバラトロン圧力計で測定することとする。バッファータンクは作業物質と不活性ガスを混合し、気体試料を調整するのに使用する。分光用セルは赤外分光光度計で作業物質の赤外吸収スペクトルを測定するのに使用する。ガス供給装置の製作に必要な物品は以下のとおりである。

- | | |
|----------------------|----|
| 1. バラトロン圧力計 0 - 1000 | 1台 |
| 2. バッファータンク 500cc程度 | 1個 |
| 3. ロータリーポンプ | 1台 |

4. 分光用セル	1台
5. ピラニー真空計	1台
6. バルブ	12個
7. バリアブルリークバルブ	1個
8. 窒素ガス	1本
9. アルゴンガス	1本
10. ヘリウムガス	1本
11. NH ₃ ガス	1本
12. (CH ₃) ₂ Oガス	1本
13. SF ₆ ガス	1本
14. BCI ₃ ガス	1本
15. CDF ₃ ガス	1本
16. CF ₃ Iガス	1本
17. CCl ₄ ガス	1本
18. SiF ₄ ガス	1本
19. 1/2インチ配管	10m
20. 1/4インチ配管	15m

ガス分析装置はレーザー照射前後の同位体存在比を測定する。用いる質量分析計は四重極質量分析計である。質量分析室の排気はターボ分子ポンプで行い、最高到達真空度は 1×10^{-8} Torr程度を予定している。真空度の測定は電離真空計で行う。質量分析室へのガスの導入はバリアブルリークバルブを用いて行う。質量分析装置の製作に必要な物品は以下のとおりである。

1. パラトロン圧力計 0 - 100	1台
2. バッファータンク 100cc	1個
3. ロータリーポンプ	1台
4. ターボ分子ポンプ	1台
5. 電離真空計	1台
6. 四重極質量分析計	1台
7. 計測制御用パソコン	1台
8. バリアブルリークバルブ	1個
9. バルブ	6個

4.3.2 多光子解離法基礎試験装置

多光子解離法基礎試験装置の概略を図4.4に示す。試験装置は照射セルとレーザー照射装置から成る。照射セルは内径40mm、長さ300mm程度の円柱状のセルを使用する。セルの両端にはZnSe窓板を使用する。セル内部の圧力の変化はバラトロン圧力計で測定する。照射セルの製作に必要な物品は以下のとおりである。

1. 照射セル本体	1個
2. バラトロン圧力計 0 - 100	1台
3. バルブ	2個
4. ZnSe窓板	2枚

レーザー照射装置はレーザーとレーザー光をセルまで導くミラー類からなる。使用するレーザーはTEA CO₂レーザー又はQスイッチCO₂レーザーである。レーザー照射装置の製作に必要な物品は以下のとおりである。

1. TEA CO ₂ レーザー又はQスイッチCO ₂ レーザー	1～2台
2. 金蒸着ミラー	4個
3. ビームスプリッター	2個
4. パワーデテクター	1台
5. アテネーター	1台

4.3.3 吸着法基礎試験装置

吸着法基礎試験装置の概略を図4.5に示す。試験装置は照射セルとレーザー照射装置から成る。照射セルは一辺が100mmの立方体形である。側面にはレーザー光の照射に使用するZnSe窓板が3個と、分離膜を保持する配管を導入するフランジを取り付ける。分離膜の上流側の圧力はバラトロン圧力計で測定する。下流側はターボ分子ポンプで排気しており圧力は電離真空計で測定する。照射セルの製作に必要な物品は以下のとおりである。

1. 照射セル本体	1個
2. バラトロン圧力計 0 - 100	1台
3. バルブ	2個
4. ZnSe窓板	3枚
5. デジタルオシロスコープ	1台

レーザー照射装置はレーザーとレーザー光をセルまで導くミラー類からなる。使用するレーザーはCW CO₂レーザーである。レーザー照射装置の製作に必要な物品は以下のとおりである。

1. CW CO ₂ レーザー	1台
2. 金蒸着ミラー	4個
3. アテネーター	1台
4. パワーメーター	1台

4.3.4 量産化試験装置

量産化試験装置の概略を図4.6に示す。試験装置は照射セルとレーザー照射装置からなる。使用するレーザーは100Hz～1kHz程度の繰り返しを予定しており、Qスイッチ CO₂レーザーか分子レーザー法工学実証試験用のTEA CO₂レーザーが有望と考えられる。高繰り返しのレーザーでも効率的分離を行うために、照射セルはガスフロー型のセルを使用する。この試験に必要な物品は以下のとおりである。

1. QスイッチCO ₂ レーザー又は分子レーザー法 工学実証試験用のTEA CO ₂ レーザー	1～2台
2. ガスフロー型照射セル	1台
3. ミラー等の光学部品	1式
4. パワーデテクタ等の検出器類	1式
5. デジタルオシロスコープ	1式
6. 計測制御用パソコン	1式

4.4 試験内容

4.4.1 多光子解離法基礎試験

多光子解離法基礎試験の分離の対象となる元素は水素、炭素、酸素、塩素、ケイ素、硫黄等とする。試験は以下の内容で実施する。

1. 過去の研究例の追試験を行い、再現性を確認する。
2. 作業物質の温度、圧力等をパラメーターとして試験を行い、条件の最適化をはかる。
3. レーザーの周波数、フルエンス、波長数をパラメーターとして試験を行い、条件の最適化をはかる。

4.4.2 吸着法基礎試験

吸着法基礎試験の分離の対象となる元素は、多光子解離法では十分な分離係数が得られないと思われる元素、具体的にはホウ素、窒素等とする。試験は以下の内容で実施する。

1. ロシアのBordoらの研究例の追試験を行い、再現性を確認する。
2. 吸着法に用いる分離膜は、多孔質ガラス等の保持膜とその上に真空蒸着等で形成する金属薄膜の2層から成る。特に同位体選択性には表面の金属薄膜が重要な役割を果たしていると考えられる。そこでまずは表面の金属薄膜の厚さと種類をパラメーターとして試験を行い、条件の最適化をはかる。
3. 分離膜中の保持膜の厚さと種類をパラメーターとして試験を行い、条件の最適化をはかる。
4. 作業物質の温度、圧力等をパラメーターとして試験を行い、条件の最適化をはかる。
5. レーザーの周波数、フルエンス等をパラメーターとして試験を行い、条件の最適化をはかる。

4.4.3 量産化試験

量産化試験は多光子解離法基礎試験をスケールアップしたものであり、商業規模での生産実用化のために必要なデータを取ることを目的とする。分離の対象となる元素は水素、炭素、酸素、塩素、ケイ素、硫黄等とする。試験は以下の内容で実施する。

1. 100Hz～1kHz程度の高繰り返し CO₂レーザーを試料ガスを循環させない通常のセルに照射する試験を行う。
2. 通常のセルから、試料ガスを循環させられるガスフロー型のセルに代えて試験を行い、循環によるガス冷却の効果を確かめる。
3. 作業物質の温度、圧力、流量等をパラメーターとして試験を行い、条件の最適化をはかる。
4. レーザーの周波数、フルエンス、繰り返し数、波長数をパラメーターとして試験を行い、条件の最適化をはかる。

参考文献

- 1) 難波 進, 稲葉文男, 霜田光一, 矢島達夫: レーザーハンドブック(朝倉書店 1989)12章
- 2) C. D'Ambrosio, W. Fuss, K. L. Kompa and W. E. Schmidt: Appl. Phys. B, 47 (1988) 17.
- 3) V. G. Bordo, I. A. Ershov, V. A. Kravchenko, I. K. Meshkovskii, Yu. N. Petrov, A. M. Prokhorov and V. A. Sychigov: Sov. Tech. Phys. Lett., 16 (1990) 97.

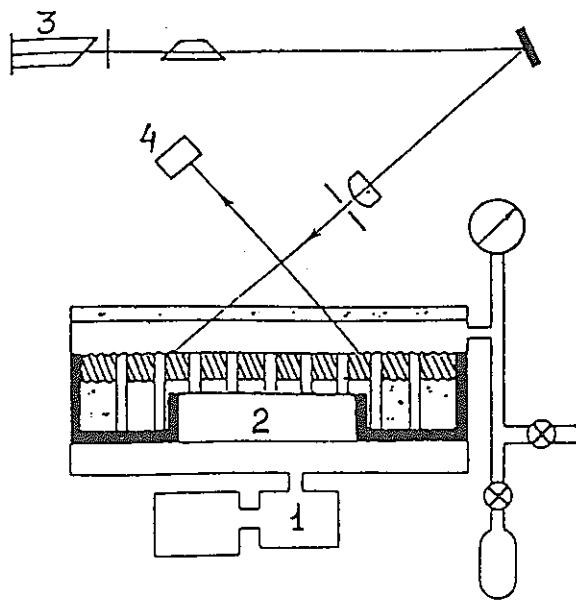


Fig. 1. Diagram of the experiment. 1 mass-spectrum analyser,
2 vacuum cell with metallized microporous membrane,
3 IR-laser, 4 IR-radiation detector

図4.1 Bordoらの試験装置

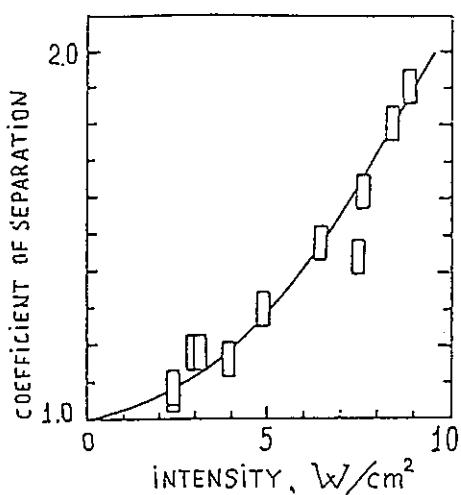
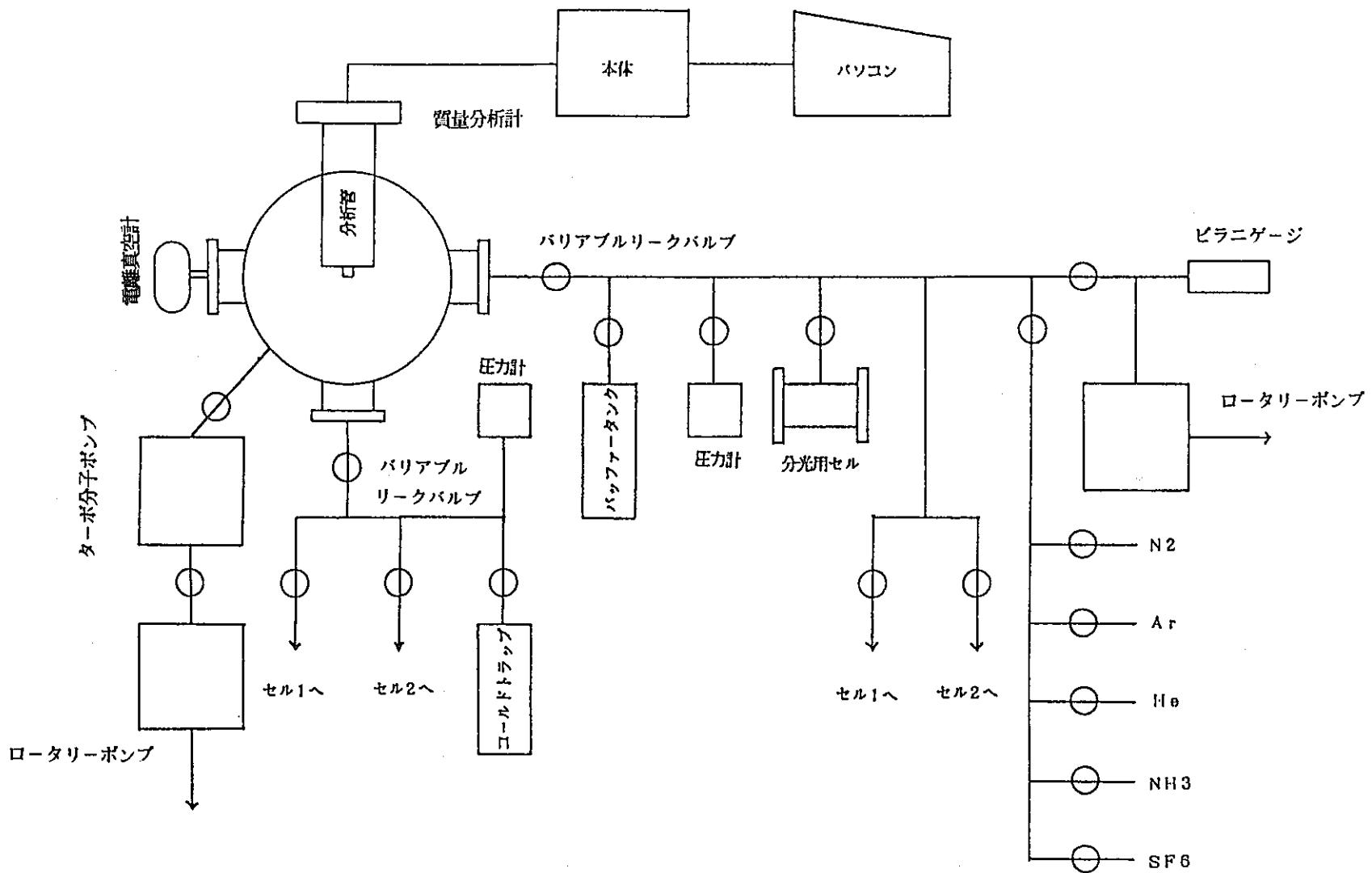


Fig. 2. Variation of the coefficient of separation for sulfur hexafluoride with the intensity of the CO₂-laser radiation ($\nu = 944 \text{ cm}^{-1}$)

図4.2 Bordoらの試験結果



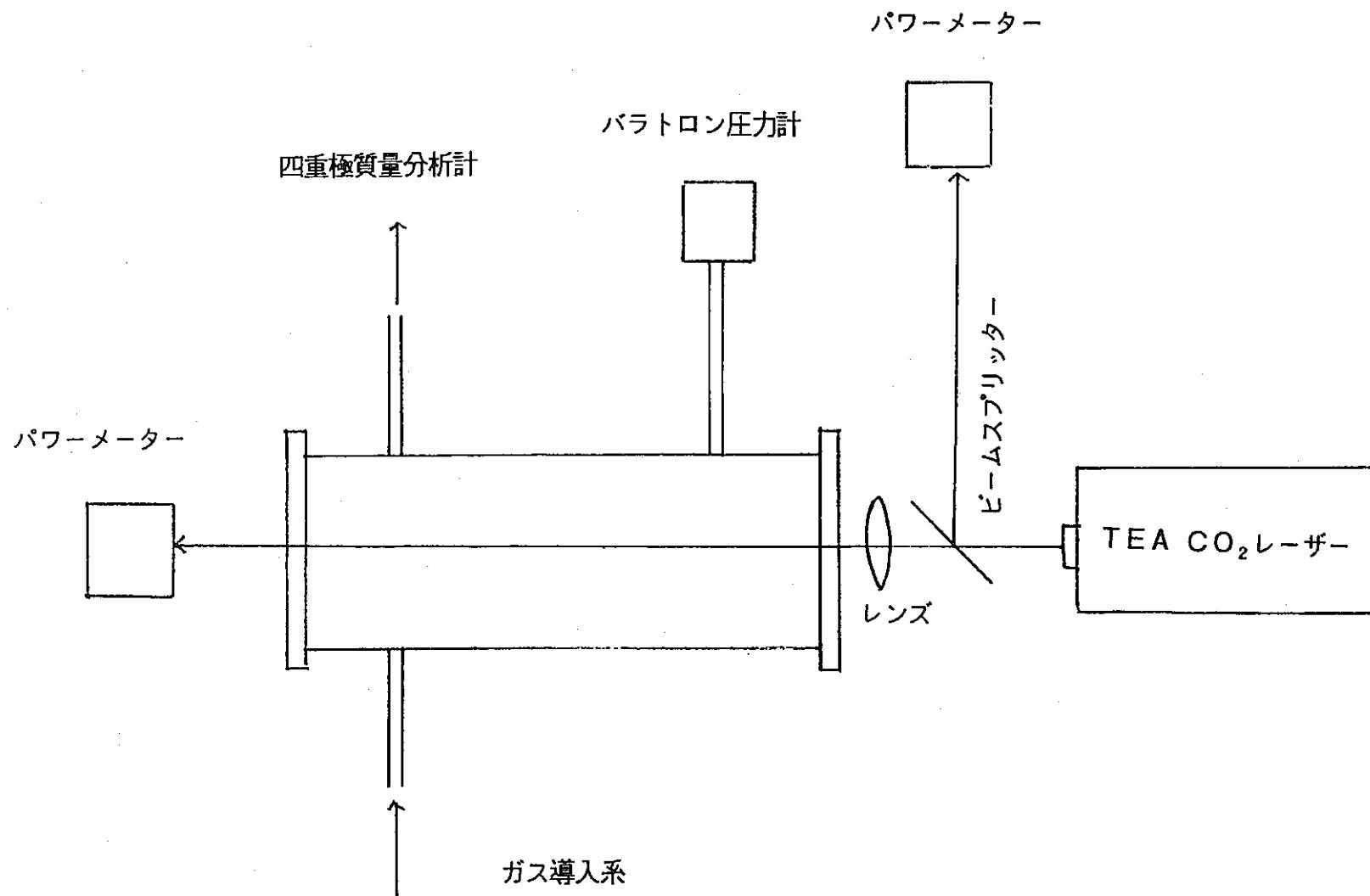


図4.4 多光子解離法基礎試験装置

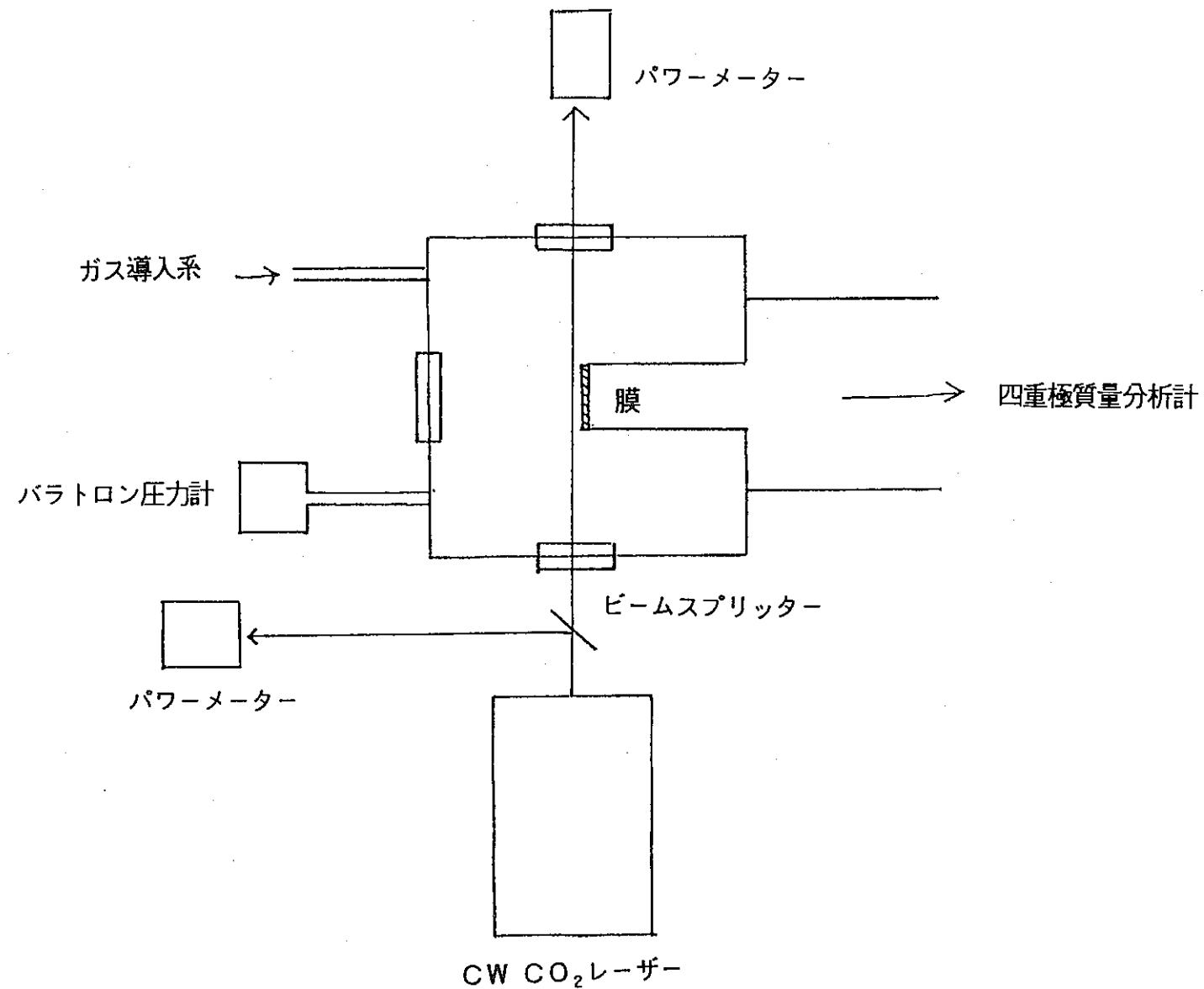


図4.5 吸着法基礎試験装置

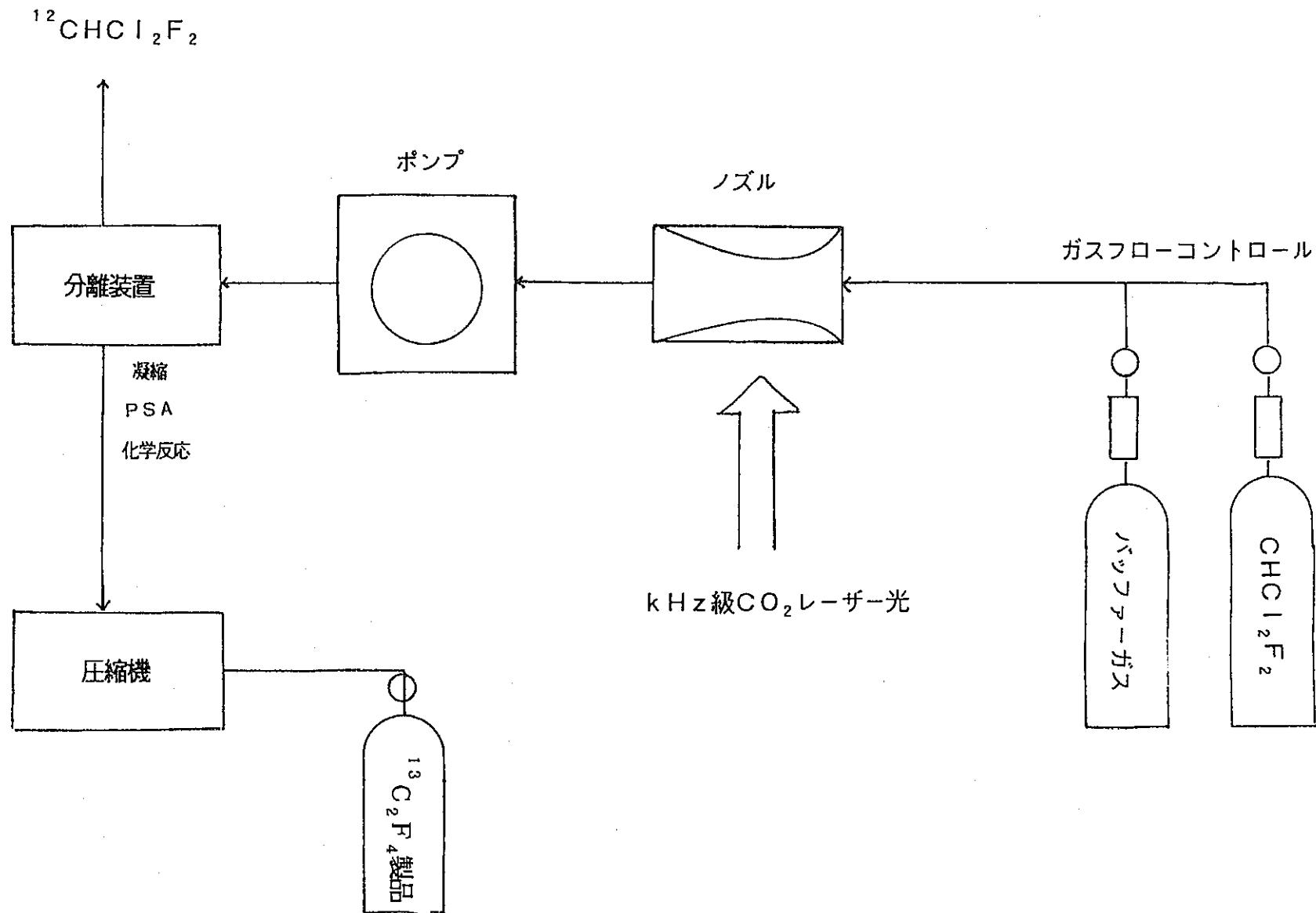


図4.6 量産化試験装置

UF₆クラスターの形成に関する試験

新型濃縮技術開発室

佐々木 紀樹

目 次

1. はじめに	330
2. クラスター一般の性質	331
3. SF ₆ クラスターおよびUF ₆ クラスターの赤外吸スペクトル	334
4. クラスターの検出方法	337
5. UF ₆ クラスター検出法の検討	340
6. まとめ	341
7. あとがき	342
8. 参考文献	343

1. はじめに

分子レーザー法は、 $^{235}\text{UF}_6$ と $^{238}\text{UF}_6$ の赤外吸収スペクトルの差を利用して $^{235}\text{UF}_6$ を選択的に多光子解離させ、解離生成物を回収することを基本原理としている。しかし、常温での $^{235}\text{UF}_6$ と $^{238}\text{UF}_6$ の赤外吸収スペクトルはいろいろな振動回転準位にボルツマン分布している分子の吸収スペクトルが重なり合うため、広がった吸収スペクトルを与える（図1-1）。このため、常温では一方の同位体のみを選択的に励起することは不可能である。スペクトルの重なりを除くためには、温度を下げるによって分子を基底状態のみに分布させなければならない（図1-2）。分子レーザー法では、高い分子密度を保ちながら分子を冷却するために UF_6 、バッファーガス混合気体の断熱膨張を利用している。

しかし、温度を下げるに分子どうしが弱い分子間力によって結合したクラスターが形成されるという問題が生じる。クラスターが成されると吸収スペクトルのシフトが起こり、また多くの場合吸収線幅が広がる（2.4節）。さらに一量体、二量体、三量体、・・・といろいろな大きさのクラスターが生成しそれぞれが重なったスペクトルシフトを持つため、これらのスペクトルが重なり合って広がった吸収スペクトルとなる。このため、赤外吸収スペクトルの同位体選択性は失われる。

したがって、高い分子密度を保ち、クラスターの形成を防ぎながら分子を冷却する方法を開発することは分子レーザー法開発における中心課題であるといってよい。しかし、 UF_6 クラスターの形成に関する研究については、ほとんど手が付けられていないのが現状である。本報告書では、 UF_6 クラスターの形成に関する研究を行うに当たり、分子クラスター一般についての性質、研究方法（特に分光的方法）、および UF_6 に形状が似ており報告例も比較的多い SF_6 クラスターについてまとめた後、 UF_6 クラスターの形成が同位体選択多光子解離過程に与える影響とTOF試験装置中及びラバルノズル中の UF_6 クラスターを検出する方法について考察する。

2. クラスター一般の性質^[1]

2.1 クラスター

原子または分子が2～数百個集まつたものを一般にクラスターと呼ぶ。しかし、構成分子数が数個のものと数百のものではその性質が大きく異なる。前者は一個の孤立分子に近い性質を示し後者は凝縮相に近い性質を示す。したがって、モデル計算や実験を行う場合にも対象とするクラスターの大きさによってアプローチの方法が大きく異なってくる。

本報告書で対象とするUF₆クラスターは2～数個のUF₆分子より構成されるクラスターである。そこで、これから先の議論は主に小さいサイズのクラスターについて行う。

2.2 分子間力

クラスターの結合様式には大別して、ファンデルワールス結合、共有結合、水素結合、金属結合の四つの様式がある。中性分子クラスターの形成に関与しているのは多くの場合ファンデルワールス結合である。UF₆クラスターもファンデルワールス力によって結合している。

ファンデルワールス力は主として静電相互作用、誘起相互作用、分散相互作用から構成されている。静電相互作用とは相互作用していないときの電荷分布を保っている分子の間の静電的相互作用であり、誘起相互作用とは相互作用の結果として形成させられたぶんの電荷分布と相手分子のもとの電荷分布との間の相互作用である。また、分散相互作用とはお互いに変形したぶんの電荷分布の間の相互作用である。

2.3 分子間ポテンシャル

現実の分子間ポテンシャルをよく再現するポテンシャル関数として頻繁に用いられるものがLennard-Jones 12-6 ポテンシャルである(図2-1)。近距離の斥力部分を r^{-12} に比例する形で、遠距離の引力部を r^{-6} に比例する形で近似したものである。このポテンシャルが現実の分子間ポテンシャルをよく再現する理由は、中性分子の間の主な相互作用である双極子-双極子相互作用を配向平均したもの、双極子-双極子誘起双極相互作用、分散相互作用の三つの相互作用が r^{-6} に比例していることにある。

$$V(r) = 4 \varepsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$$

(Lennard-Jones 12-6 ポテンシャル)

ここで ε はポテンシャルの最も深い部分のエネルギー、 σ は $V=0$ となる距離である。

分子間ポテンシャルは分光による方法または散乱実験によって実験的に求めることができ。これらの実験によって求められた分子間ポテンシャルはクラスターの性質を理解するために重要であるとともに、分子の衝突による振動緩和を考察する上でも非常に重要となる*。

2.4 吸収スペクトル

2.4.1 電子スペクトル

一般に、クラスター化による安定化は基底状態よりも電子励起状態の方が大きい。これは電子雲がより大きく広がっている電子励起状態の方が相手分子の影響をうけやすいためである。したがって、電子スペクトルはクラスター化することによって長波長側にシフトする（図2-2）。スペクトルシフトは一般に相手分子が双極子モーメントを持つ場合には双極子モーメントに、双極子モーメントを持たない場合には分極率に比例することが知られている。

振動構造もクラスターの形成によって大きく変化する。クラスター化によって低振動の分子間振動が形成されるため、電子スペクトルの振動構造に低振動数のモードが加わる。さらに、クラスターの形成による分子内振動緩和の加速または前期解離によって吸収線幅が広がる場合がある（2.4.2 振動スペクトル参照）。

2.4.2 振動スペクトル

振動スペクトルの特徴は、低振動数の分子間振動モードの出現と吸収線幅の広がりである。分子どうしが結合すると、新たな分子間の振動が生じる。この分子間振動の振動数はファンデルワールスクラスターの場合 50cm^{-1} 以下である。このような低振動数の分子間振動が形成されることにより振動準位の密度は大きくなる。このことは、振動エネルギーの移動先が増加することを意味し、分子のある特定の振動モードから他の振動モードへのエネルギー移動（分子内振動緩和）が加速される（図2-3）。また、分子の振動モードに与えられたエネルギーが分子間の結合エネルギーより大きい場合には、分子間振動モードへのエネルギー移動によって結合が切れる（前期解離）。緩和が加速されて寿命が短くなると、不確定性原理により吸収スペクトルの線幅が広がる。波数単位で表した線幅 $\Delta\nu$ は

$$\Delta\nu = 1/2\pi c \tau$$

* 分子レーザー法では振動温度の効果的な冷却が大きな課題の一つとなっている。UF₆ 分子は断熱膨張過程においてバッファーガスとの衝突により振動エネルギーを並進の自由度に与え、振動温度が冷却される。この過程における衝突面積を求めるため分子間ポテンシャルが必要となる。

となる。ここで、 c は光速、 τ は寿命である。

また、クラスターの形成によって縮動振動の振動準位の分裂が観測されている。3章で詳しく説明するが、UF₆のν₃モードは三重縮重しておりクラスターの形成によって分裂すると予想される。

3. SF₆クラスターおよびUF₆クラスターの赤外吸収スペクトル

3.1 SF₆クラスターの赤外吸収スペクトル

SF₆クラスターの赤外吸収についてはMolecular beam photodepletion法を用いた研究例が多数ある^[2]。この方法の原理を簡単に説明すると、分子線中のSF₆分子数をボロメーターまたは質量分析器で検出しながら赤外光を分子線に照射する。SF₆クラスターが赤外光を吸収すると、クラスターは吸収したエネルギーによって解離する。このときの反応によってクラスターは分子線から外へ飛び出す。分子線中の分子数の減少を検出しながら赤外光の波長を掃引すれば、SF₆クラスターの赤外吸収スペクトルが得られる。

この方法によって研究が行われたクラスターは、SF₆どうしのクラスター-SF₆-Arクラスターの二種類である。SF₆-Arクラスターについては、Arの数が増えるにしたがい吸収が長波長側にシフトしていくことが観測されている(図3-1)^[3]。このスペクトルの変化は、SF₆の振動遷移によって生成する双極子モーメントと、この双極子モーメントによってArに誘起される双極子モーメントの間の相互作用によって説明される^[4]。これに対し、SF₆どうしのクラスターでは、ν₃モードの分裂および吸収線幅の広がりが観測されている(図3-2)^[2]。この分裂はSF₆の振動遷移によって生成する双極子モーメントどうしの相互作用によって説明されている^[5]。また、吸収線幅の広がりは前期解離によるものであると考えられている。

3.2 UF₆クラスターの赤外吸収スペクトル

UF₆クラスターの赤外吸収スペクトルについては、報告例が無い。したがって、赤外吸収スペクトルを得るために何らかのモデルを用いてスペクトルをシミュレートするしかない。さいわい、SF₆どうしのクラスターでは簡単なモデルを用いて遷移強度、吸収の位置を再現できるので^[6]、この方法をUF₆クラスターへ適用してみる。

このモデルでは、ν₃三重縮動振動を三次元調和振動子で近似し相互作用としては双極子一双極子相互作用のみを考慮する。図3-3のように座標をとり、分子iの振動子jが1量子励起された状態の波動関数をφ₁₁で表す。双極子一双極子相互作用は

$$[\mu_1 \cdot \mu_2 - 3 (\mu_1 \cdot R_{12}) (\mu_2 \cdot R_{12})] / 4\pi \epsilon_0 R_{12}^3$$

で表される。ここでμ₁、μ₂は双極子モーメント、R₁₂は分子間方向の単位ベクトル、R₁₂は分子間距離である。このとき、相互作用行列は、

	ϕ_{x1}	ϕ_{y1}	ϕ_{z1}	ϕ_{x2}	ϕ_{y2}	ϕ_{z2}
ϕ_{x1}	H_1	0	0	ε	0	0
ϕ_{y1}	0	H_1	0	0	ε	0
ϕ_{z1}	0	0	H_1	0	0	-2ε
ϕ_{x2}	ε	0	0	H_2	0	0
ϕ_{y2}	0	ε	0	0	H_2	0
ϕ_{z2}	0	0	-2ε	0	0	H_2

となる。ここで、 H_1 、 H_2 は $^{235}\text{UF}_6$ の場合には 628.3cm^{-1} 、 $^{238}\text{UF}_6$ の場合には 627.7cm^{-1} である^[6]。 ε は

$$\varepsilon = \mu_{01}^2 / 4\pi \varepsilon_0 R_{12}^3$$

で定義される。 μ_{01} は ν_3 の遷移モーメントである。 UF_6 の場合には、 $\varepsilon = 4.21\text{cm}^{-1}$ である^[7]。この行列を対角化することにより、スペクトルシフト、縮重重度、固有関数が求まる。さらに、固有関数から、遷移強度を求めることができる。

計算した結果を表3-1、3-2及び図3-4、3-5に示す。 $^{238}\text{UF}_6$ 二量体、 $^{235}\text{UF}_6$ 一 $^{238}\text{UF}_6$ 二量体ともほぼ等しいスペクトルであり、 ν_3 モードが二本に分裂しているのが分かる。線幅は前期解離速度をもとめないと見積もることができないが、 SF_6 と同程度（半値幅 3.5cm^{-1} ）^[8]とすると $^{235}\text{UF}_6$ のQブランチとは重ならないことが分かる。このモデルを用いた場合、四量体まではスペクトルシフトが大きくなっていくので^[6]、少なくとも四量体までは $^{235}\text{UF}_6$ のQブランチとは重ならないことが分かる。したがって、 $^{235}\text{UF}_6$ のQブランチに共鳴した赤外光は UF_6 クラスターに吸収されない。このことは、クラスターの形成によってカットは下がる（赤外光を吸収しない分子が増える）が分離係数は変化しない（クラスターによる非同位体選択的赤外吸収が起こらない）ことを意味する。ただし、この結論には UF_6 クラスターの前期解離速度が SF_6 クラスターと同じ程度であるという仮定があることを注意しなければならない。また、ここではバッファーガスと UF_6 のクラスターについては考慮していない。バッファーガスと UF_6 のクラスターについては実際に吸収スペクトルを測定してみなければ分からぬ。

この節で得られた結果をまとめると

UF₆クラスターの前期解離速度がSF₆クラスターと同じ程度であれば、数個の UF₆が集まったクラスターの形成は分離係数に影響をあたえない（ただし、カットは下がる）ことが予想される。

4. クラスターの検出方法^[1]

4.1 イオン化-質量分析法

電子衝撃または光を用いてクラスターをイオン化し質量分析する方法である。質量分析器としては四重極質量分析器 (Q-mass) または飛行時間型質量分析器 (TOF-MS) が用いられる。電子衝撃によるイオン化は、余剰エネルギー* によってクラスターを形成している分子の間の弱い結合が切断され、クラスターがばらばらになってしまう場合が多い。また、これを防ぐためにイオン化ポテンシャルと同程度のエネルギーを持つ電子線を用いると、イオン化効率が低くなるという欠点がある。これに対し、光イオン化法はイオン化ポテンシャル近傍でのイオン化効率が高く、エネルギー分解能も高い（すなわち余剰エネルギーをほぼゼロにすることができる）ため、クラスターを壊さずにイオン化することができる。しかしながら、UF₆はイオン化ポテンシャルに相当するエネルギーを与えてもイオン化せずUF₆とFに解離してしまうため、この方法は適用できない。

この他には高励起Rydberg原子*との衝突を用いて負イオンクラスターを作る方法がある。負イオン (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SF₆⁻) やCs原子との電荷移動反応によってUF₆⁻が生成することが報告されており^[8] UF₆負イオンクラスターの生成および検出は可能であると考えられる。ただし、試験を行うためには試験用真空チャンバーの大幅な改造が必要である。

4.2 電子線回折

電子線の回折パターン (デバイシェラー環) を解析することにより平均のクラスターサイズ、構造などの情報が得られる。しかし、小さなクラスターの検出は困難であり(例えば、Arでは検出限界が20個程度) UF₆クラスターの検出法としては適当でない。

* 余剰エネルギー：クラスターに与えられたエネルギーからイオン化ポテンシャルを引いたもの。

分子イオンでは、速い内部転換によってそのエネルギーのはほとんどが振動に分配される場合が多い。言い換えると、生成するクラスターイオンは電子が基底状態で振動が高励起状態である場合が多い。分子イオンの振動に分配されたエネルギーは低振動数の分子間振動へと緩和し、分子間の結合が切断される。

* 高励起 Rydberg原子：外殻電子の一つが大きな主量子数を持つ励起準位にある原子。Rydberg電子の運動エネルギーは非常に小さく、あたかも低速の自由電子のように振る舞う。

4.3 光散乱

Rayleigh散乱を利用してクラスターの生成を検出する方法である。この方法も小さいクラスターの検出が困難であり（半径100nm以上），検出法として適当でない。

4.4 分光的方法

4.4.1 回転遷移

<分子線電場共鳴法>

不均一電場中での極性分子の運動が回転量子数Jとその電場方向への射影成分に依存することを利用する。図4-1に簡単な原理図を示した。電場Aおよび電場Bによって特定の回転準位の分子のみが検出器へ収束するように調整されている。電場Cにマイクロ波を導入し掃引する。回転遷移が起こってマイクロ波が分子に吸収されれば分子は検出器から外れる。この減少分をマイクロ波の波長に対してプロットすれば、回転スペクトルが得られる。回転スペクトルを解析することによりクラスターの構造を決定することができる。ただし、分子線電場共鳴法は極性分子に対してのみ有効である。

<フーリエ変換マイクロ波分光法>

マイクロ波のパルスを入射した後、分子より放出されるマイクロ波のビート信号を検出する。この時間領域でのビート信号をフーリエ変換することによって周波数領域のスペクトルが得られる。この方法も極性分子に対してのみ有効である。

4.4.2 振動遷移

<赤外分光法>

2.4節で述べたように、クラスターの形成によって分子間振動の出現、吸収線幅の広がり、縮重振動の分裂、回転構造の変化などの特徴が赤外吸収スペクトルに現れる。ダイオードレーザーを用いて直接吸収スペクトルを測定する方法が一般的である。ただし、試料が希薄であるため、光路を長くとる必要がある。光路を長くとるためには、多重反射鏡を用いて試料内を何度も往復させる方法がとられる。

<ラマン分光法>

通常のラマン散乱は発光が弱く、希薄試料の分光には適さない。しかし、誘導ラマン散乱を用いることによってかなり強い発光を得ることができる。誘導ラマン散乱を用いた代表的な方法としてはCARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering)法とIDSRS (Ionization-Detected Stimulated Raman Spectroscopy)法がある。図4-2に原理を示す。CARS法では ω_1 を固定しておき ω_2 を掃引する。ラマン共鳴の条件が満たされると ω_3 の強度が増大する。 ω_3 を検出することによりラマンスペクトルが得られる。IDSRS法も ω_1 を固定しておき ω_2 を掃引するところまではCARS法と等しいが、検出方法が異なる。IDSRS

法では、誘導ラマン散乱によって生じた振動励起分子をイオン化光 ω_3 でイオン化し、イオンを検出する。赤外分光法では、測定できる波長領域が使用するレーザーによって制限を受ける。これに対し、ラマン分光法では広範囲にわたる赤外領域の分光が可能である。

4.4.3 電子遷移

<直接吸収法>

紫外光の吸収を直接測定する方法である。希薄試料に対してと適用が難しい。これに代わる高感度の分光法として以下に挙げる多光子イオン化法、蛍光励起法などが用いられる。

<蛍光法と蛍光励起法>

図4-3に蛍光法および蛍光励起法の原理図を示す。どちらの方法も電子励起状態からの蛍光を検出する。蛍光法では励起光の波長は固定され、電子励起状態からの蛍光を分光器を用いて分散する。これに対し、蛍光励起法では電子励起状態からの全蛍光を検出しながら励起光の波長を掃引する。したがって、蛍光スペクトルからは基底状態に関する情報が、蛍光励起スペクトルからは電子励起状態に関する情報が得られる。分光法の感度は、全蛍光を検出する蛍光励起法の方が高い。

<多光子イオン化分光法>

分子の光イオン化を利用する方法である。図4-4に原理図を示す。分子は光子の2個吸収してイオン化状態に達する。このとき、最初の光子が電子励起状態の準位に一致すると、共鳴効果により遷移確率がいちじるしく増大する。したがって、イオンを検出しながら波長を掃引すれば、電子遷移に相当するスペクトルが得られる。蛍光はすべての方向に放出されるため、放出される蛍光すべてを集めることは困難である。これに対し、多光子イオン化法では電場を用いてすべてのイオンを回収することが可能である。したがって、検出感度は蛍光励起法よりも高い。また、非蛍光性の分子に対しても適用できる。

<誘導放出分光法>

原理図を図4-5に示す。 ω_1 で分子を励起し、 ω_2 で励起分子をダンプする。励起状態の分子数は蛍光または多光子イオン化によるイオンによって検出される。 ω_2 が基底状態の振動準位と一致すると、誘導放出によって励起状態の分子数が減少して蛍光またはイオンが減少する。この減少をモニターしながら ω_2 を掃引すれば基底状態の振動スペクトルが得られる。

5. UF₆ クラスター検出法の検討

4章でのべたようにイオン化-質量分析法、電子線散乱法および光散乱法は UF₆ クラスター検出法として不適当であり、分光的方法を用いなければならない。ここでは、その分光的方法について検討を行う。

はでめに、UF₆ の分光的性質から考察を行う。UF₆ は無極性分子であり、回転スペクトルは得られない。したがって、分子線電場共鳴法とフーリエ変換マイクロ波分光法は適用できない。UF₆ クラスターの振動遷移についての報告例は今のところ無い。しかし、振動スペクトルが得られれば、スペクトルの変化からクラスターの形成を検出することができると考えられる。問題となるのは検出感度だけである。UF₆ クラスターの電子遷移についても報告例が無い。UF₆ 単体の蛍光スペクトル、蛍光励起スペクトルについては、常温では振動構造を持たないことが知られている(図5-1, 5-2)。ただし、低温希ガスマトリックス中では振動構造が観測されているので(図5-3, 5-4)，温度を下げれば振動構造が観測される可能性がある。振動構造が無い場合でも、クラスター化による電子状態の安定化によってスペクトルが長波長側にシフトするので、クラスターの検出は不可能ではないと考えられる。蛍光スペクトル、蛍光励起スペクトルについては、実験を行ってみないと何ともいえないというのが正直なところである。

次に、検出感度について考察する。ラバルノズルと TOF 装置のちがいは、前者の場合には試料濃度、照射体積とも吸収スペクトルを測定するのに十分であるのに対し、後者の場合には試料濃度、照射体積とも吸収スペクトルを測定するのに不十分であるという点にある。したがって、TOF 装置では吸収法以外の分光法を用いなければならない。検出感度の高い分光法としては蛍光励起法、多光子イオン化法、誘導放出法がある。ラマン分光法および蛍光分光法はこれらの分光法に比べて感度がおちる。蛍光励起法、多光子イオン化法では、先に述べたようにクラスター化してもスペクトルがほとんど変化しない可能性がある。残ったものは誘導放出法であるが、この方法も次にのべるようにスペースの面で問題がある。

実験室に非常に狭いためレーザーを二台置くためのスペースを確保することは困難である。したがって、ラマン分光法や誘導放出法のようなレーザーを二台必要とする分光法はできるかぎり避けなければならない。

以上の議論をまとめたものが表5-1である。ラバルノズルについては、すべての項目に丸印がついている赤外吸収法が最適であるという結論に達した。TOF 装置ではすべてに丸印がついている分光法が無い。電子スペクトルに変化があれば、多光子イオン化法が最適である。変化が無い場合にはレーザーの配置を工夫して、検出感度の高い誘導放出法を用いるのが適当であると考えられる。

6. ま と め

簡単なモデル（ ν_3 振動を三次元調和振動子で近似し、振動遷移に影響を与える相互作用として双極子-双極子相互作用のみを考える）を用いて、UF₆クラスターの赤外吸収スペクトルをシミュレートした。その結果から、UF₆クラスターの前期解離速度がSF₆クラスターと同程度またはそれ以下であれば、クラスターの形成はカットを下げるが、分離係数には影響を与えないことが予想される。

また、UF₆ クラスターの検出方法について検討を行い、ラバルノズルについては赤外分光法が、TOF装置については多光子イオン化法または誘導放出法が適当であるという結論に達した。

7. あとがき

平成4年度に行った仕事の大部分は濃縮試験における装置の運転および濃縮試験の準備であった。本来ならば実施結果報告書にはその内容について書くべきなのだろうが、あえて濃縮試験については書かなかった。濃縮試験を行うためには二十人ほどの人員が必要であり、効率的に試験を進めるために各人の作業内容はほぼマニュアル化されている。私が行った作業内容について正直に書けば、それはマニュアルと同じものになってしまふ。濃縮試験全体について書こうとすれば、その大部分は他の人が行った仕事について書かなければならぬ。どちらにしても、実施結果報告というものの意図するものと少々ずれてしまうような気がする。

そこで、今回は濃縮試験の合間に本や文献を読んで勉強したことと考えをまとめることにした。したがって、この報告書を書くために使ったものは紙と鉛筆だけである。今年度はそれを画餅ではなく現実のものとしなければならない。

8. 参考文献

- 1) 梶本興亞編, クラスターの科学, 培風館 (1992)
- 2) M. Snels and R. Fantoni, Chem. Phys. 109, 67 (1986)
- 3) R. V. Ambartsumian, Y. A. Gorokhov, G. N. Makarov, A. A. Puretzky, and N. P. Furzikov, in VICOLS Laser Spectroscopy Conference edited by B. P. Stoicheff, A. R. W. McKellar, and T. Oka, p. 934 (1981)
- 4) D. Eichenauer and R. J. LeRoy, J. Chem. Phys. 88, 2898 (1988)
- 5) J. Geraedts, M. Waayer, S. Stolte and J. Reuss, Faraday Discuss. Chem. Soc. 73, 375 (1982)
- 6) J. P. Aldridge et al. J. Chem. Phys. 83, 34 (1985)
- 7) M. E. Kellman, Chem. Phys. Lett. 87, 171 (1982)
- 8) J. Geraedts, S. Stolte and J. Reuss, Z. Phys. A 304, 167 (1982)
- 9) G. E. Streit and T. W. Newton, J. Chem. Phys. 73, 3178 (1980)
S. Wexler, E. K. Parks, C. E. Young, and R. A. Bennett, J. Appl. Phys. 54, 1730 (1983)

赤外吸収

- 34 -

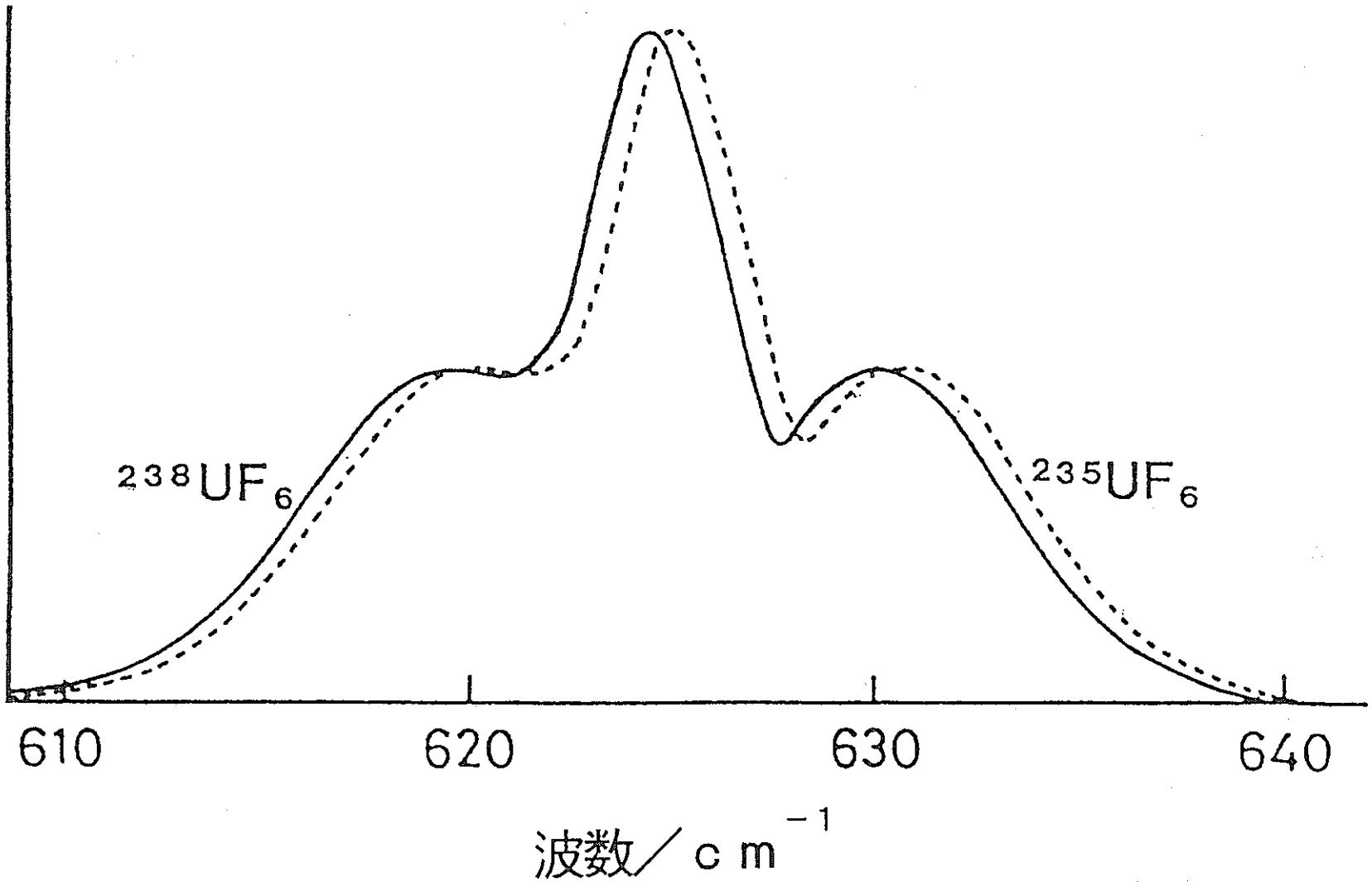


図 1-1 常温での UF_6 赤外吸収スペクトル

赤外吸収

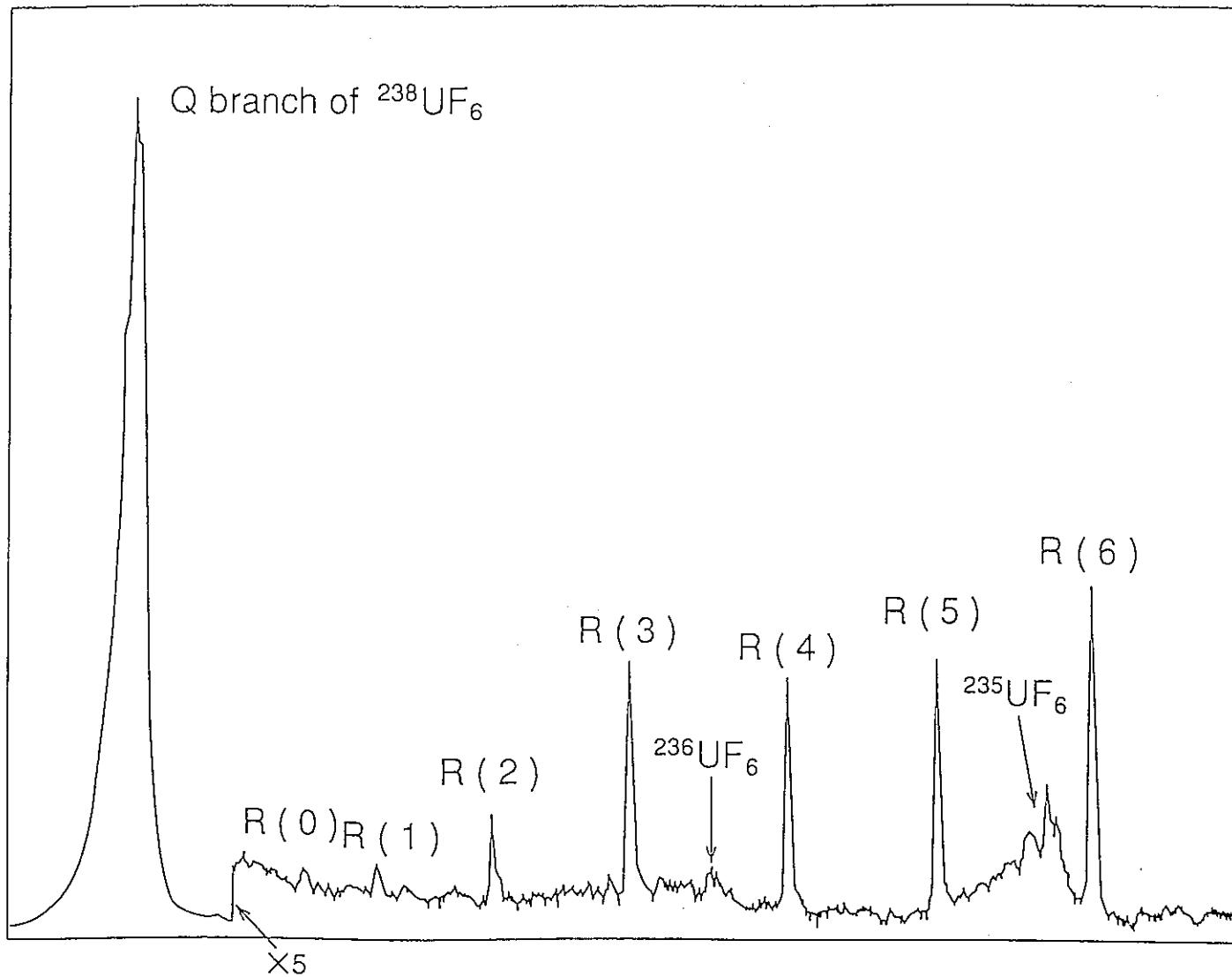


図1-2 低温でのUF₆赤外吸収スペクトル

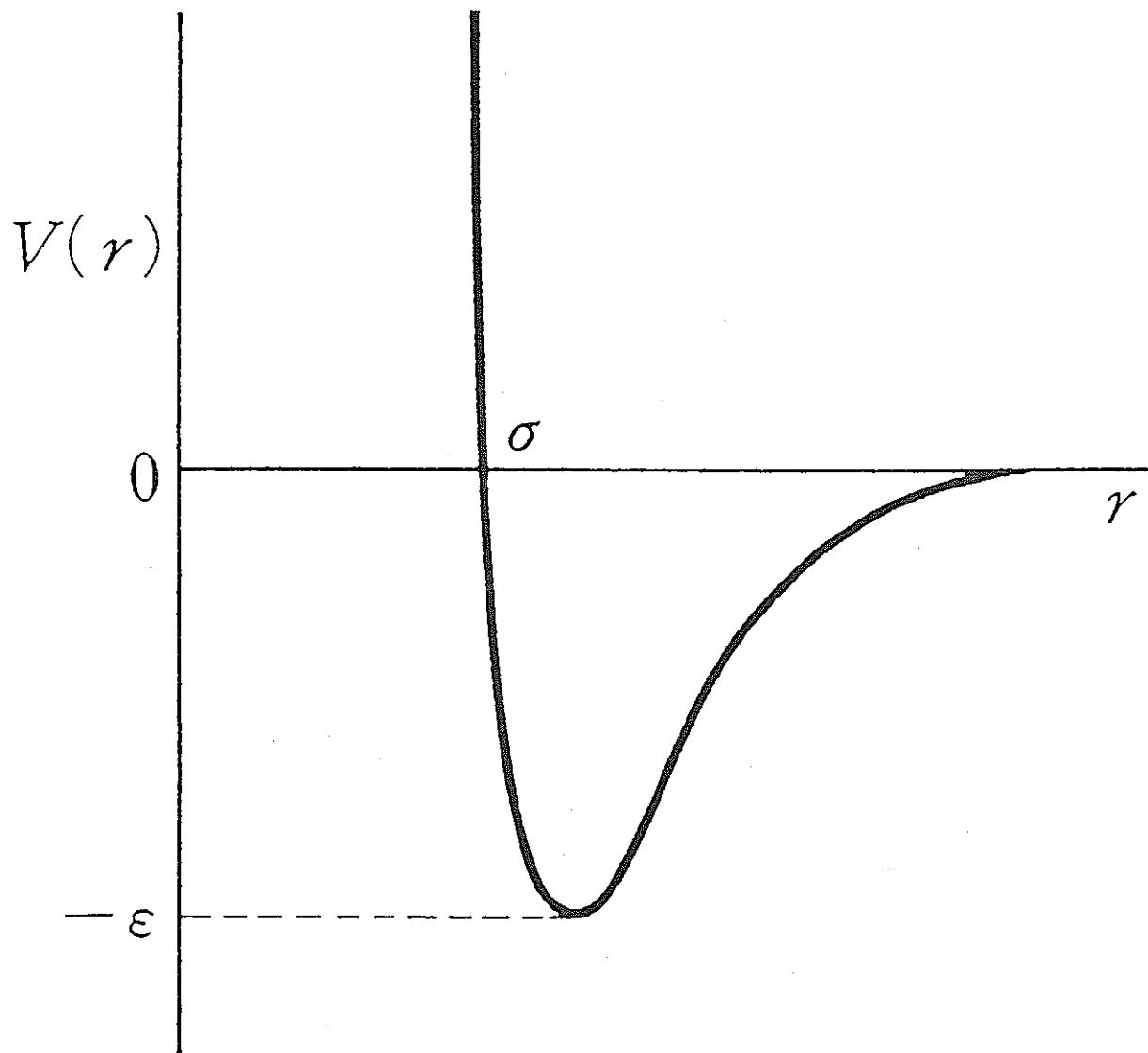


図 2-1 Lennard-Jones 12-6 ポテンシャル

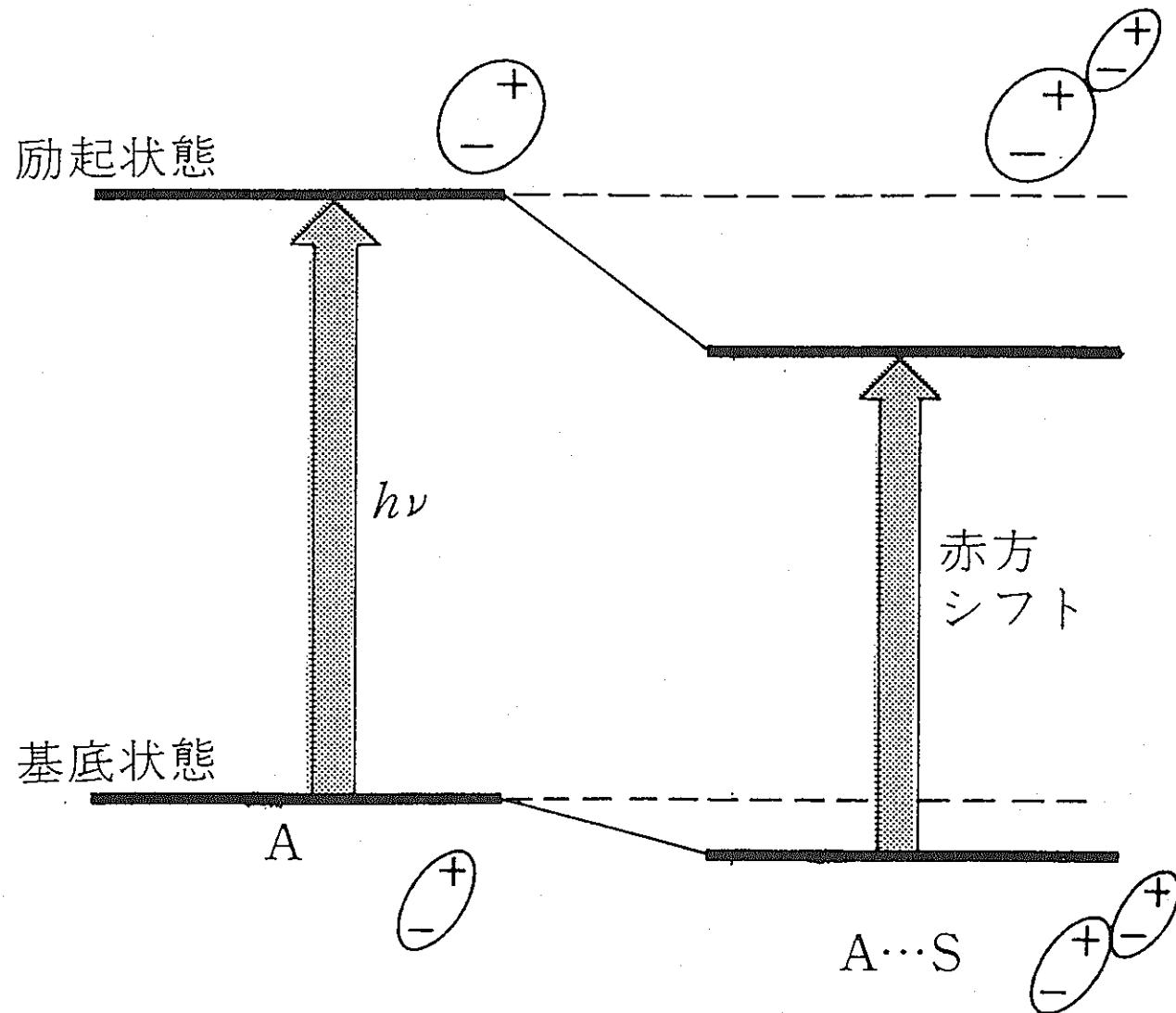


図 2-2 クラスター形成による電子状態の安定化

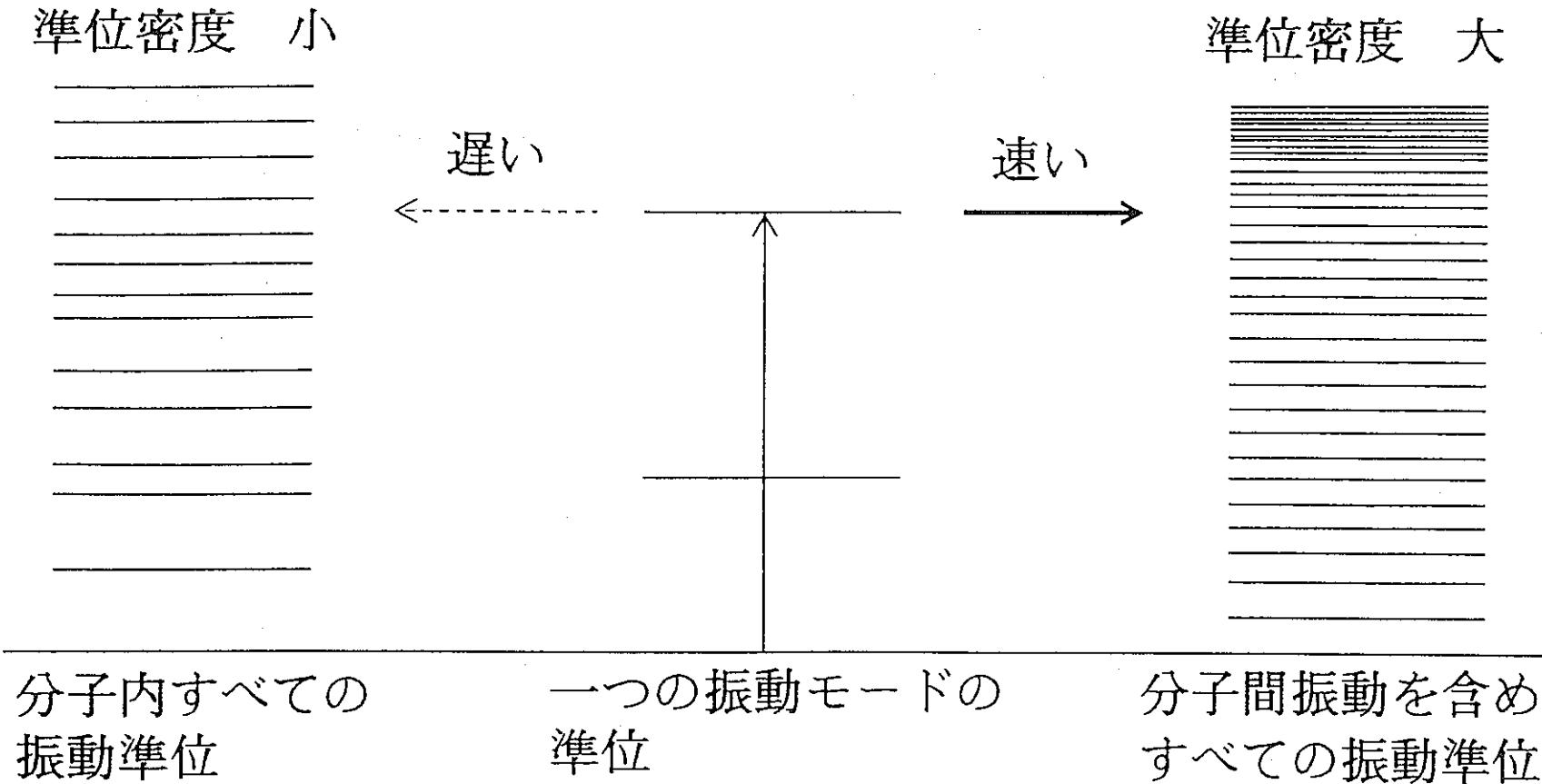


図 2-3 分子内振動緩和

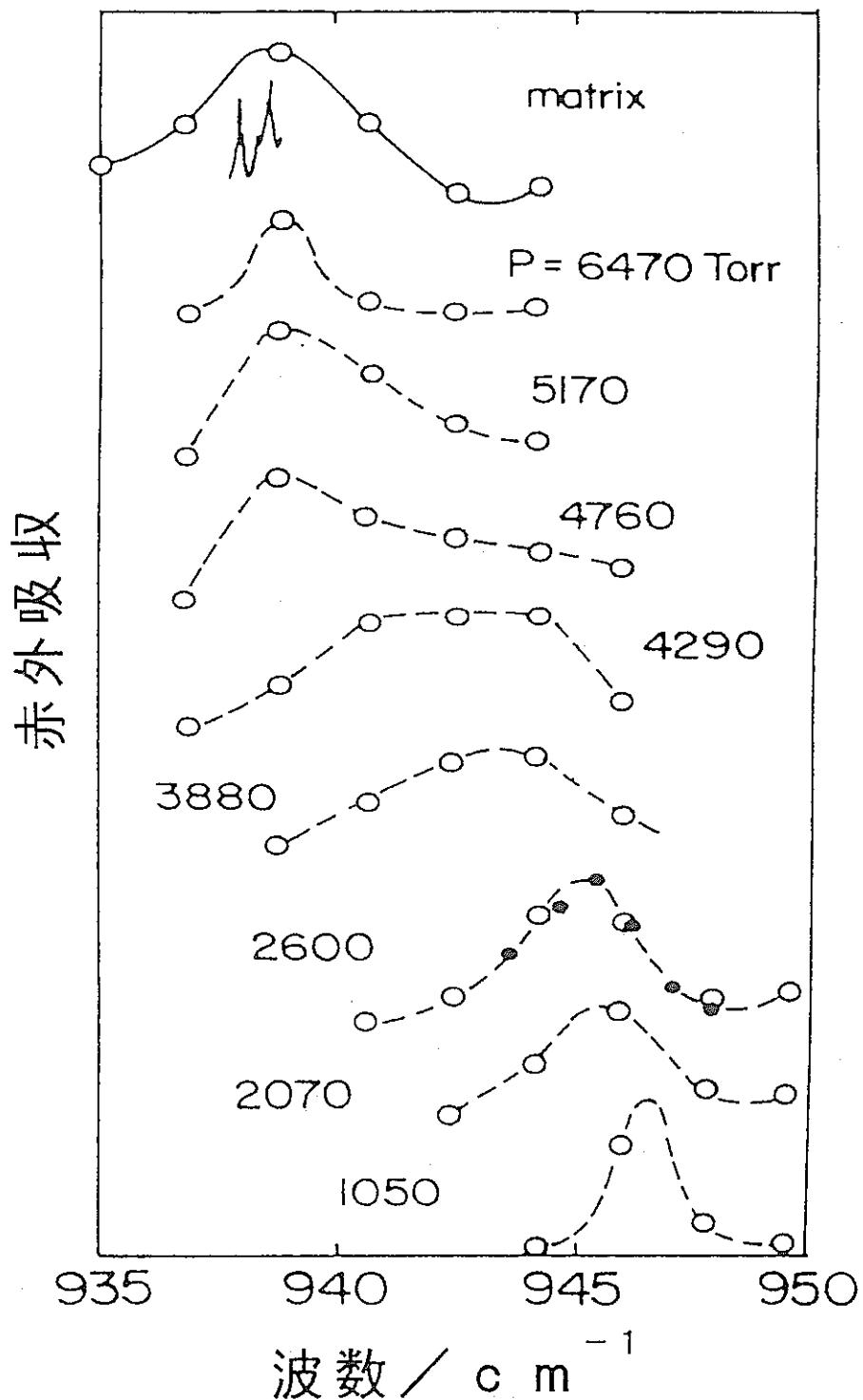


図3-1 $\text{SF}_6 - \text{Ar}$ クラスターの赤外吸収スペクトル

Eichenauer et al. J. Chem. Phys. 88, 2898より抜粋

圧力は断熱膨張前の Ar の圧力。圧力が高いほど大きい
クラスターが形成される。

- 098 -

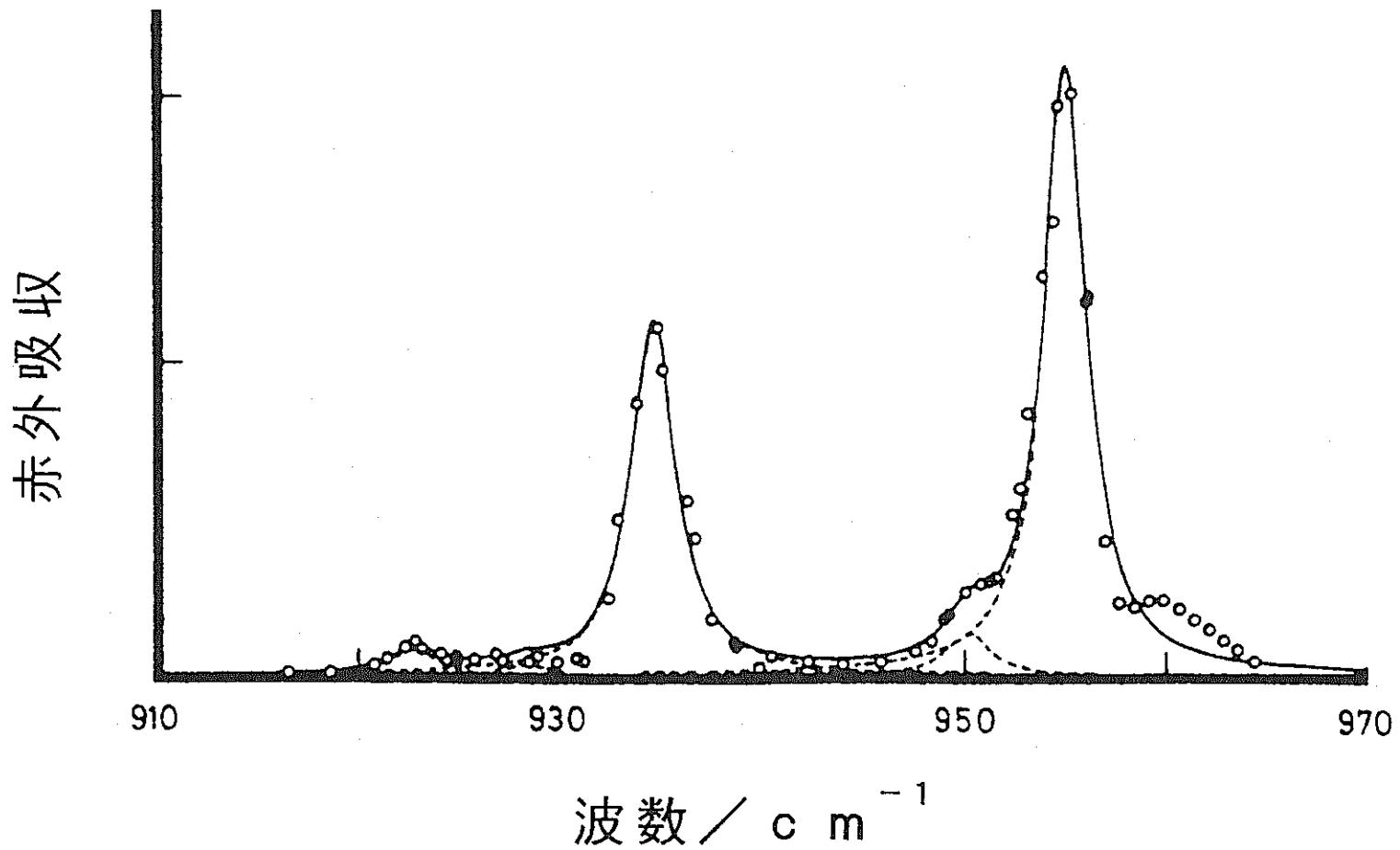


図 3-2 SF_6 クラスターの赤外吸収スペクトル

Snels et al. Chem. Phys. 109, 67より抜粋

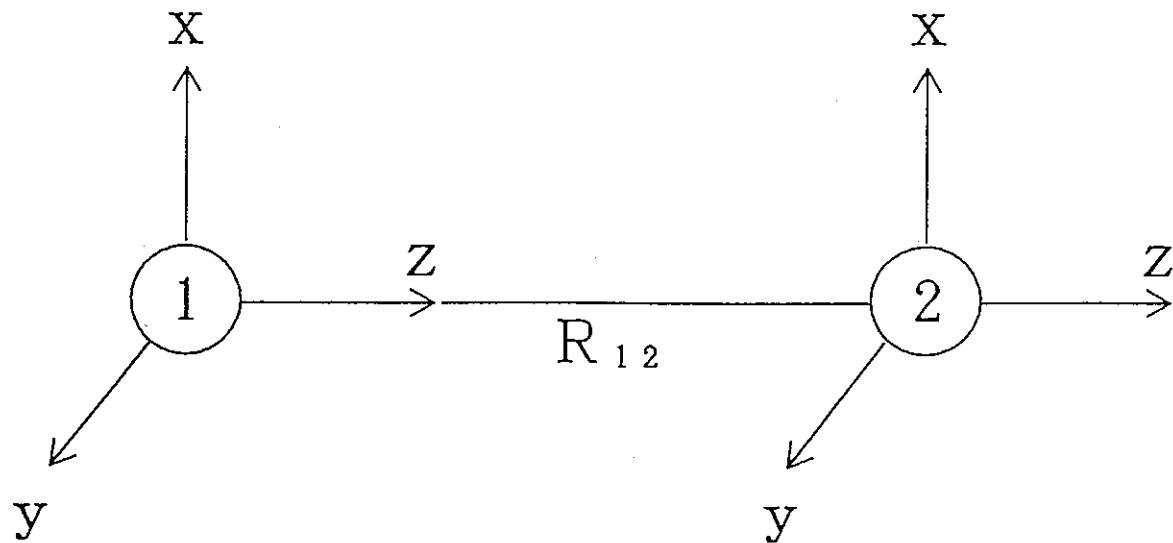


図 3-3 分子間座標

遷移頻度

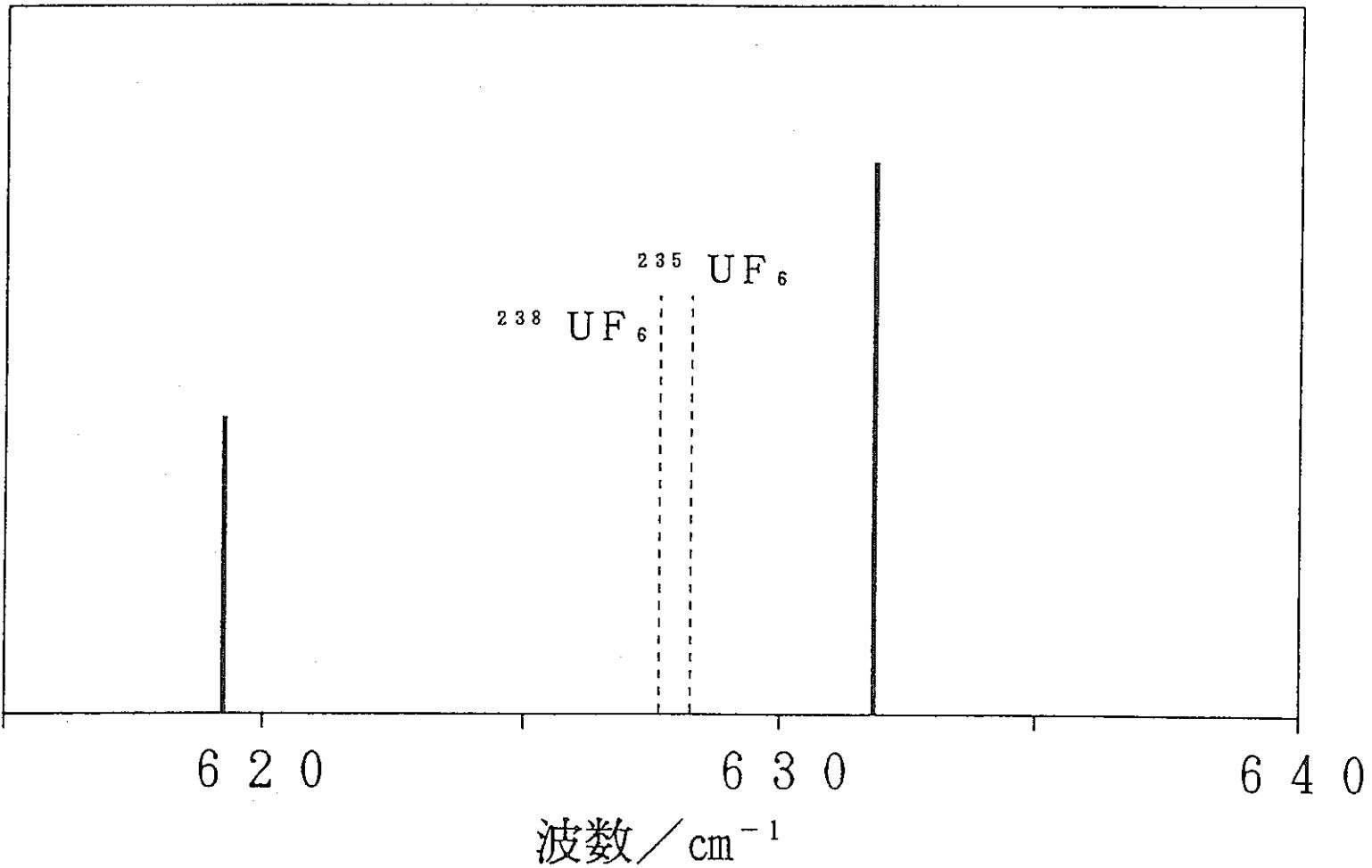


図 3 - 4 ²³⁸UF₆ 二量体の棒スペクトル

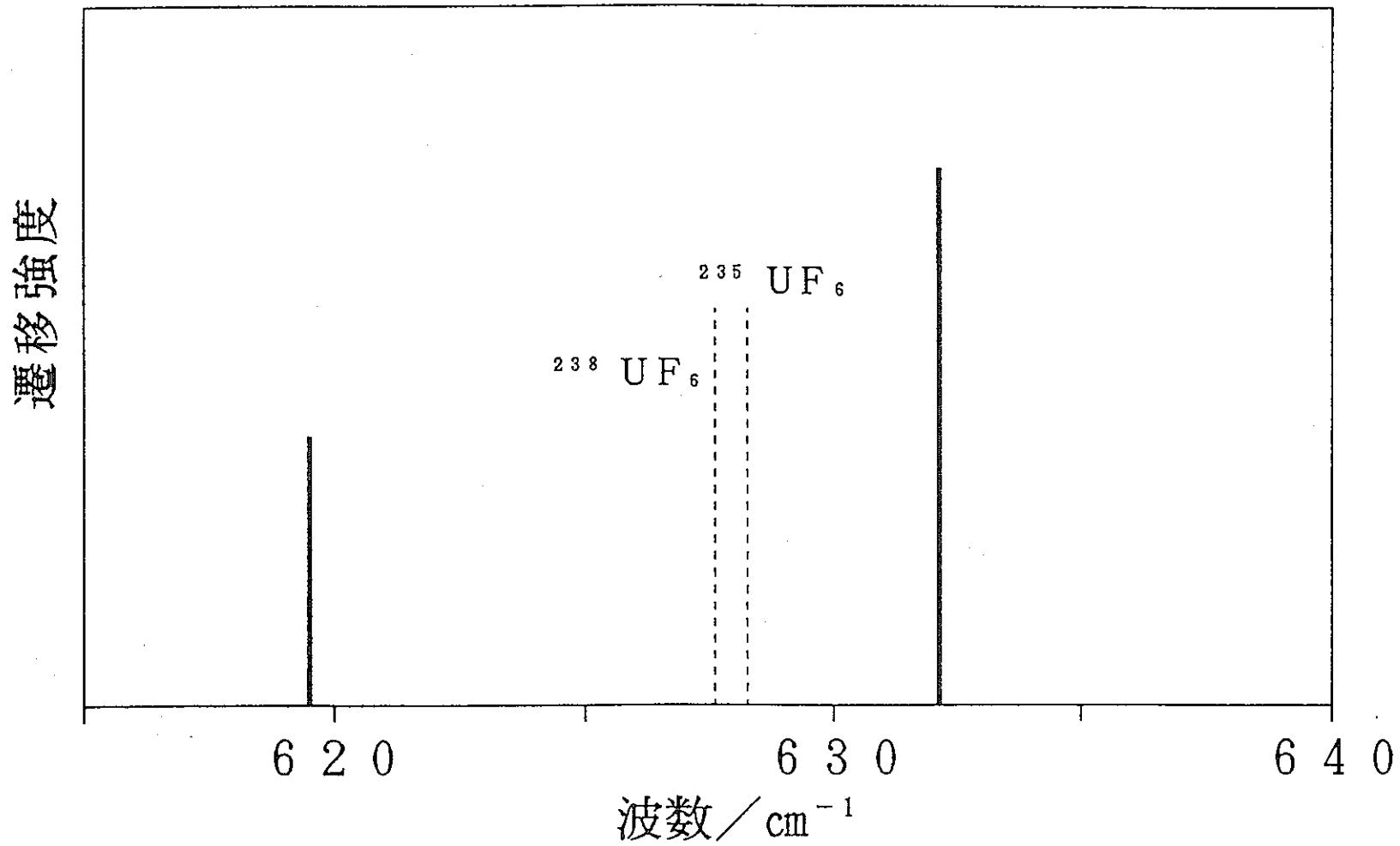


図 3 - 5 ²³⁵UF₆ - ²³⁸UF₆ 二量体の棒スペクトル

表 3-1 $^{238}\text{UF}_6$ 二量体のスペクトルシフト, 遷移強度, 固有関数

スペクトル シフト	縮重度	遷移強度	固有関数
			cm^{-1}
—8 . 4 2	1	2 . 0 0 0	$2^{-1/2} (\phi_{z_1} + \phi_{z_2})$
—4 . 2 1	2	0	$2^{-1/2} (\phi_{x_1} - \phi_{x_2}) , 2^{-1/2} (\phi_{y_1} - \phi_{y_2})$
4 . 2 1	2	2 . 0 0 0	$2^{-1/2} (\phi_{x_1} + \phi_{x_2}) , 2^{-1/2} (\phi_{y_1} + \phi_{y_2})$
8 . 4 2	1	0	$2^{-1/2} (\phi_{z_1} - \phi_{z_2})$

表 3-2 $^{238}\text{UF}_6 - ^{235}\text{UF}_6$ 二量体のスペクトルシフト, 遷移強度, 固有関数

スペクトル シフト cm^{-1}	縮重度	遷移強度	固有関数
- 8 . 1 3	1	1 . 9 9 7	0 . 6 9 4 $\phi_{z_1} + 0 . 7 1 9 \phi_{z_2}$
- 3 . 9 2	2	0 . 0 0 3	- 0 . 7 3 1 $\phi_{x_1} + 0 . 6 8 1 \phi_{x_2}$ - 0 . 7 3 1 $\phi_{y_1} + 0 . 6 8 1 \phi_{y_2}$
4 . 5 2	2	1 . 9 9 4	0 . 6 8 1 $\phi_{x_1} + 0 . 7 3 1 \phi_{x_2}$ 0 . 6 8 1 $\phi_{y_1} + 0 . 7 3 1 \phi_{y_2}$
8 . 7 3	1	0 . 0 0 1	- 0 . 7 1 9 $\phi_{z_1} + 0 . 6 8 1 \phi_{z_2}$

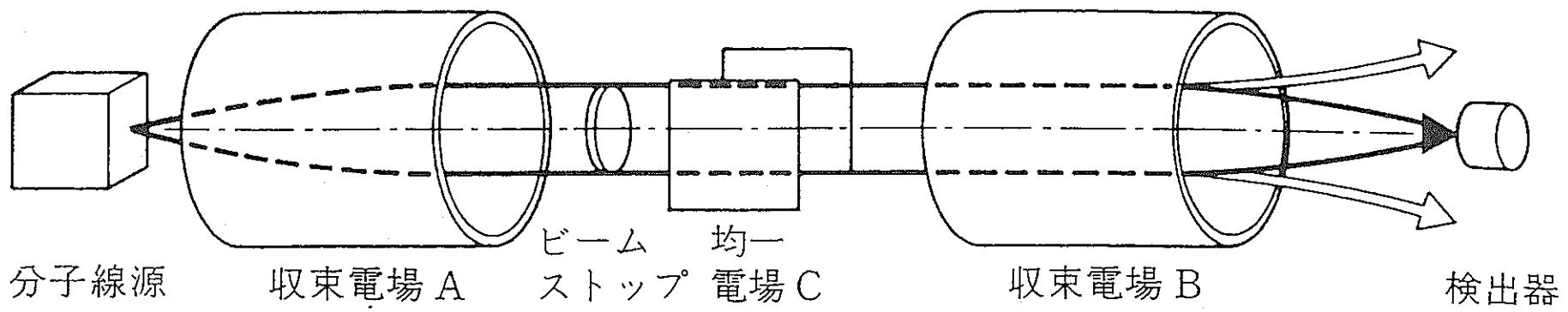
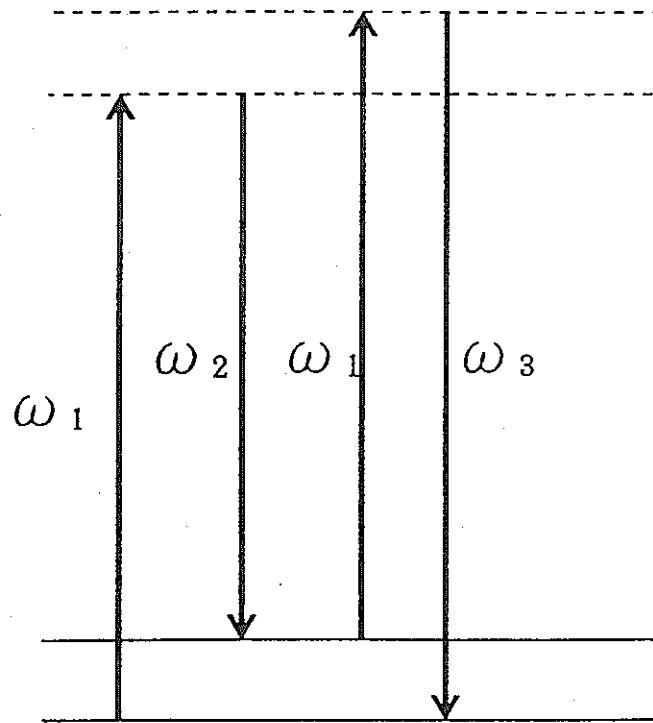


図 4-1 分子線電場共鳴法

C A R S 法



I D S R S 法

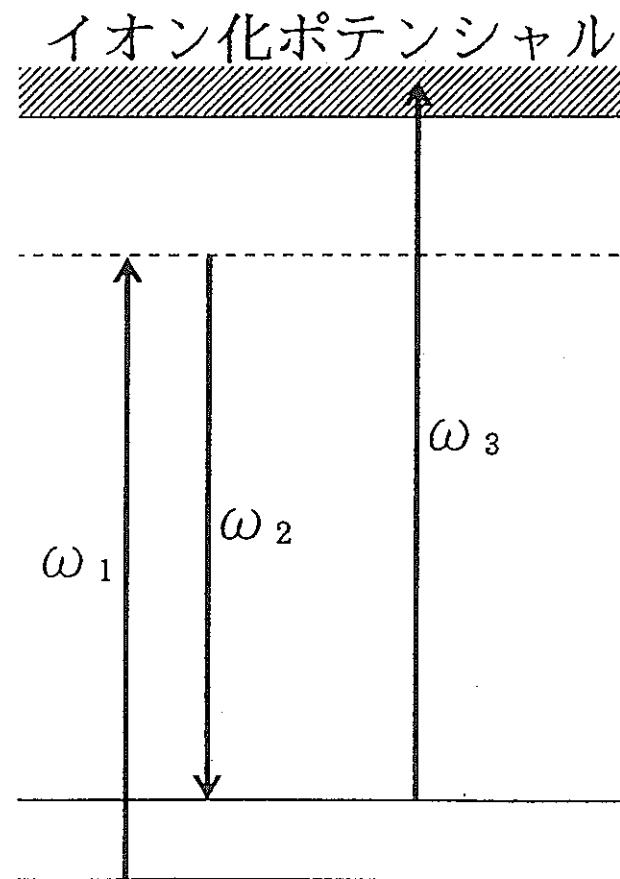
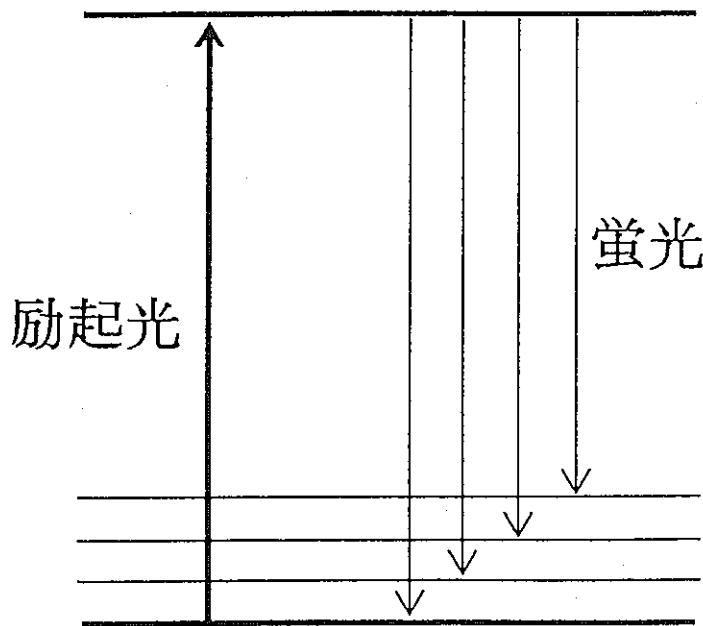


図 4-2 C A R S 法と I D S R S 法

蛍光法



蛍光励起法

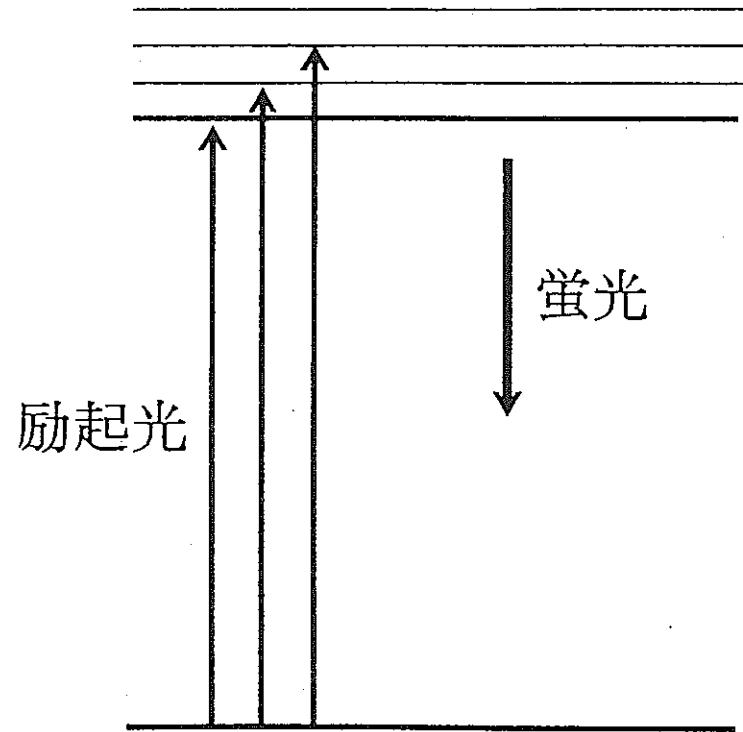


図4-3 蛍光法と蛍光励起法

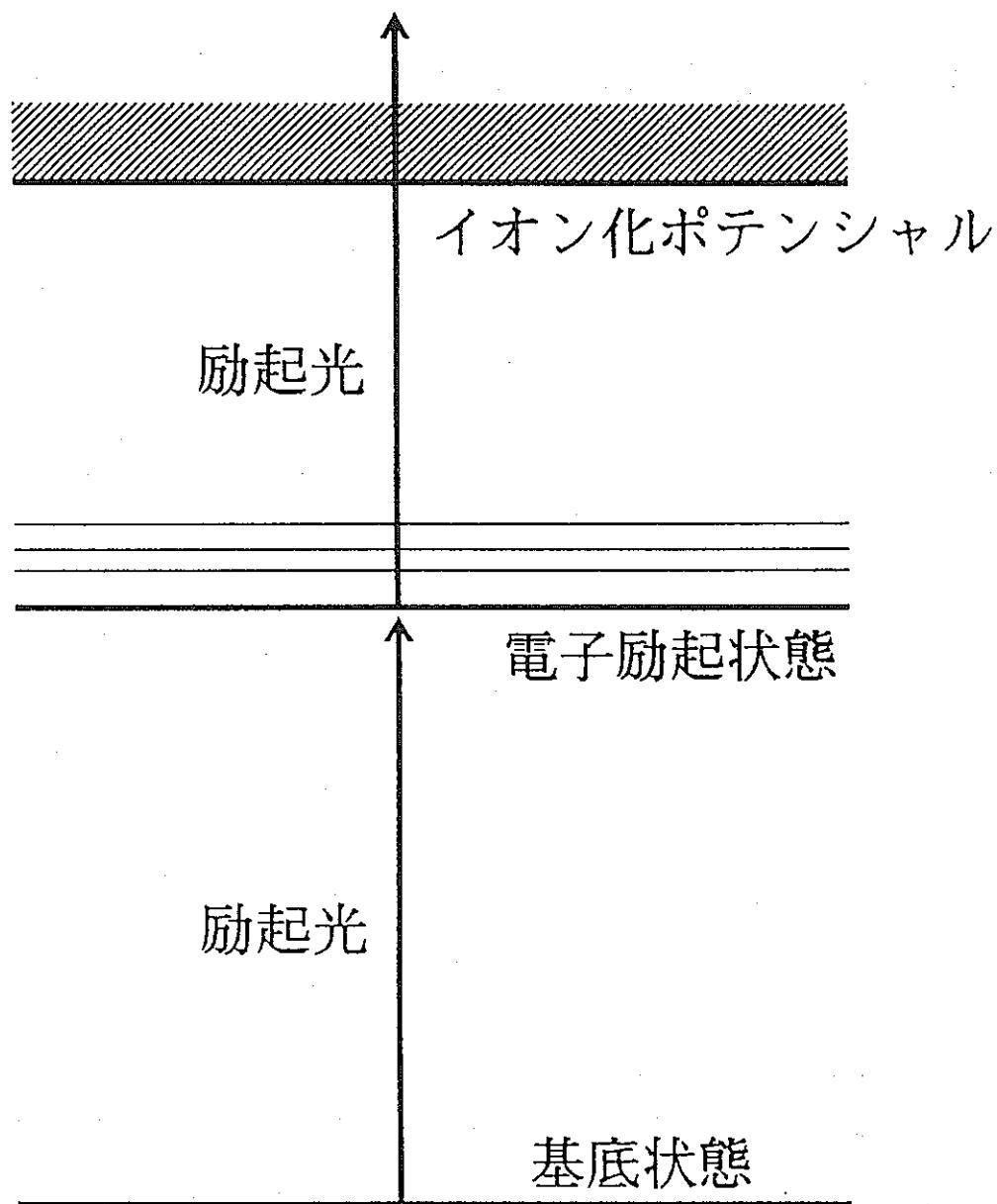


図4-4 多光子イオン化分光法

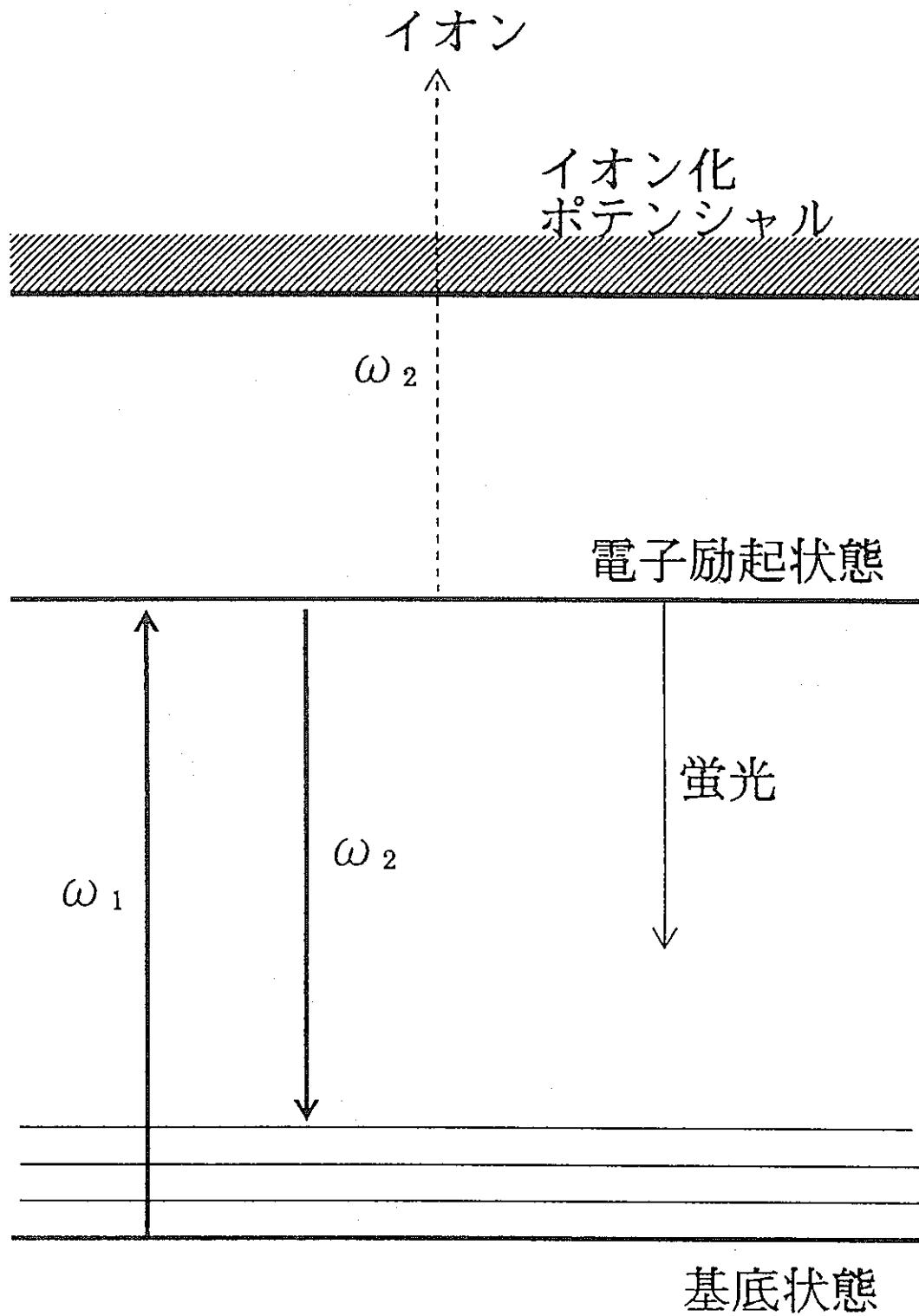


図 4-5 誘導放出分光法

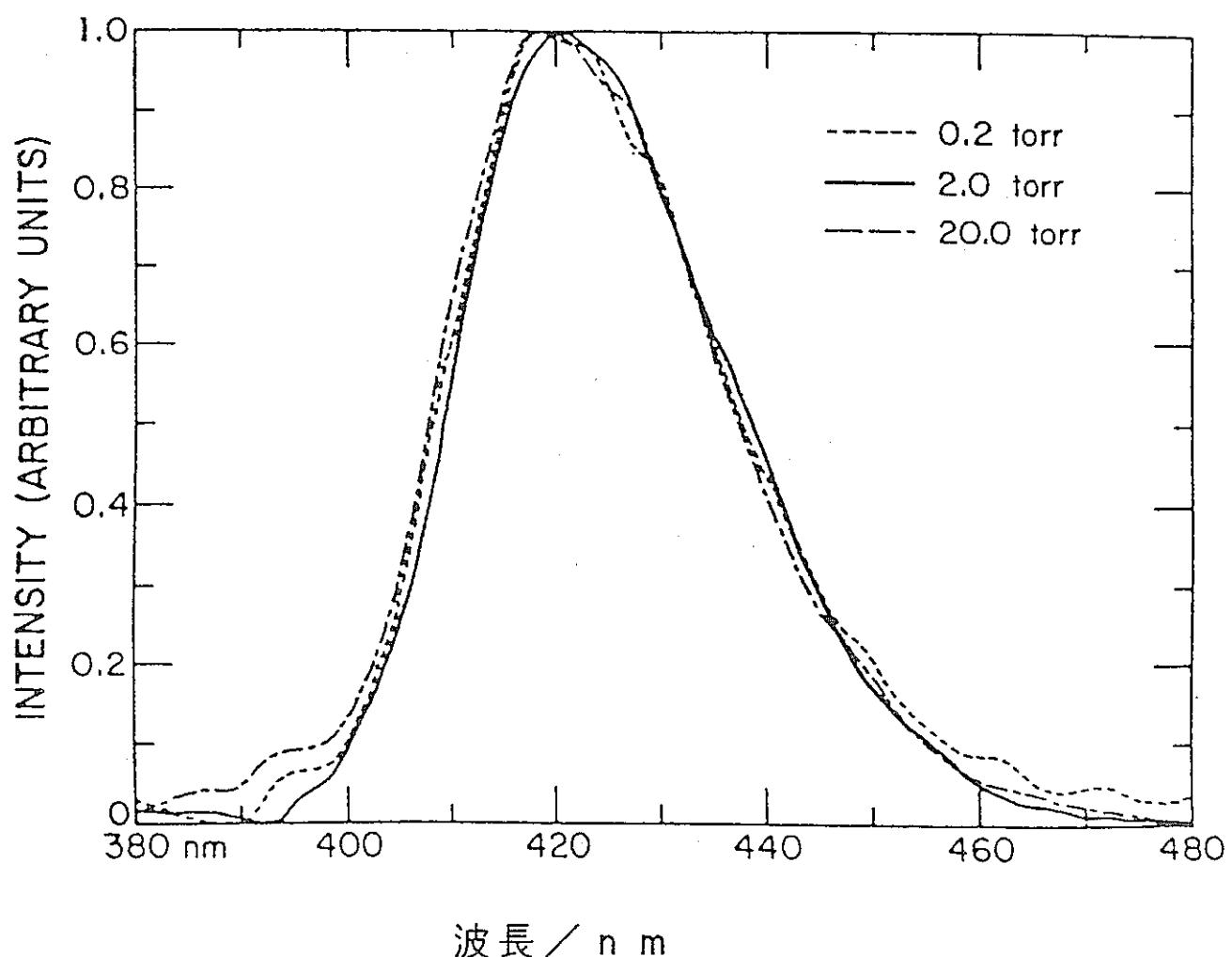


図 5-1 常温での UF_6 ガス蛍光スペクトル

Oldenborg et al. J. Chem. Phys. 69, 2181 より抜粋

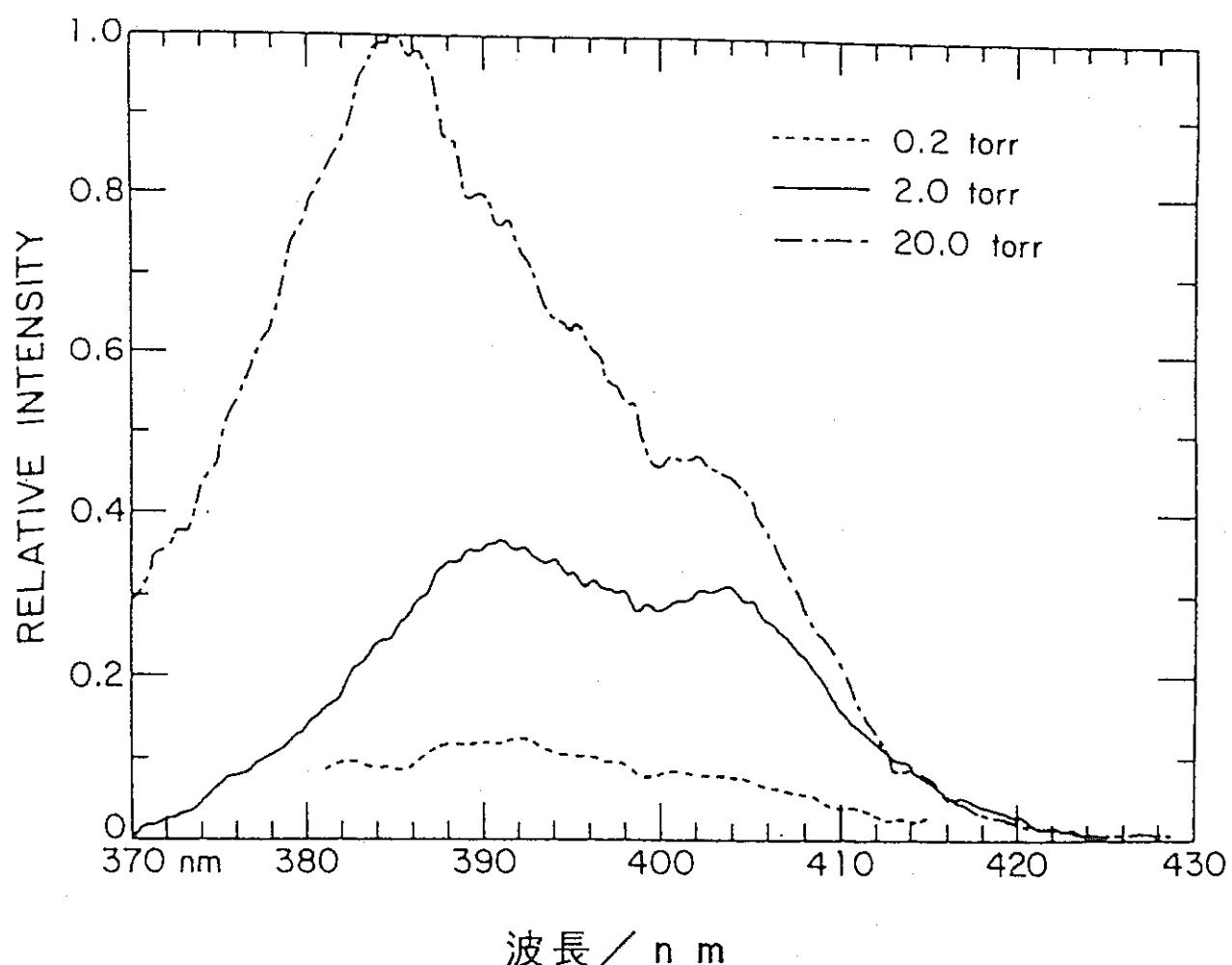
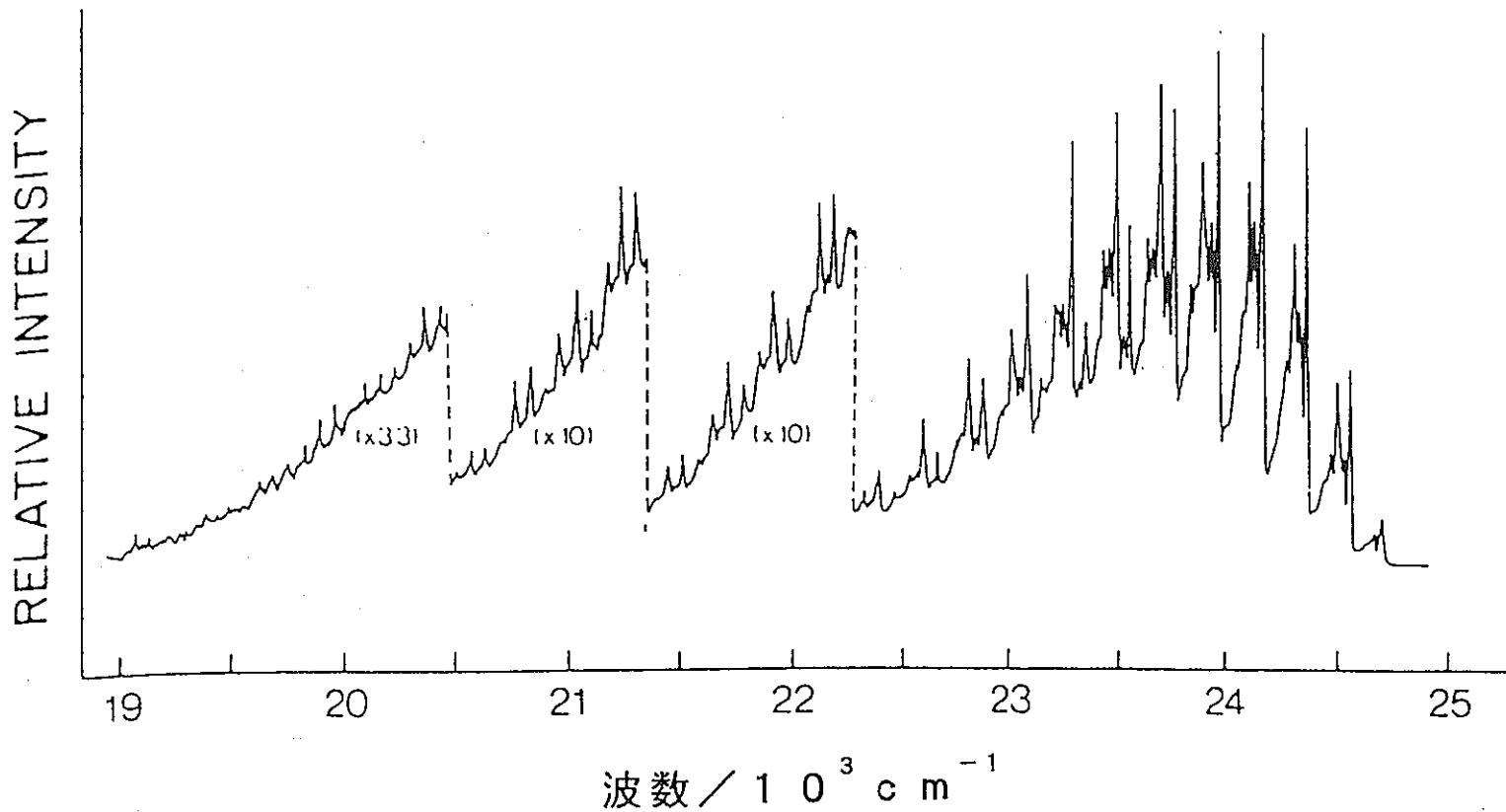


図5-2 常温での UF_6 ガス蛍光励起スペクトル

Oldenborg et al. J. Chem. Phys. 69, 2181 より抜粋

図5-3 低温Arマトリックス中でのUF₆蛍光スペクトル

Grzybowski et al. J. Chem. Phys. 68, 4540 より抜粋

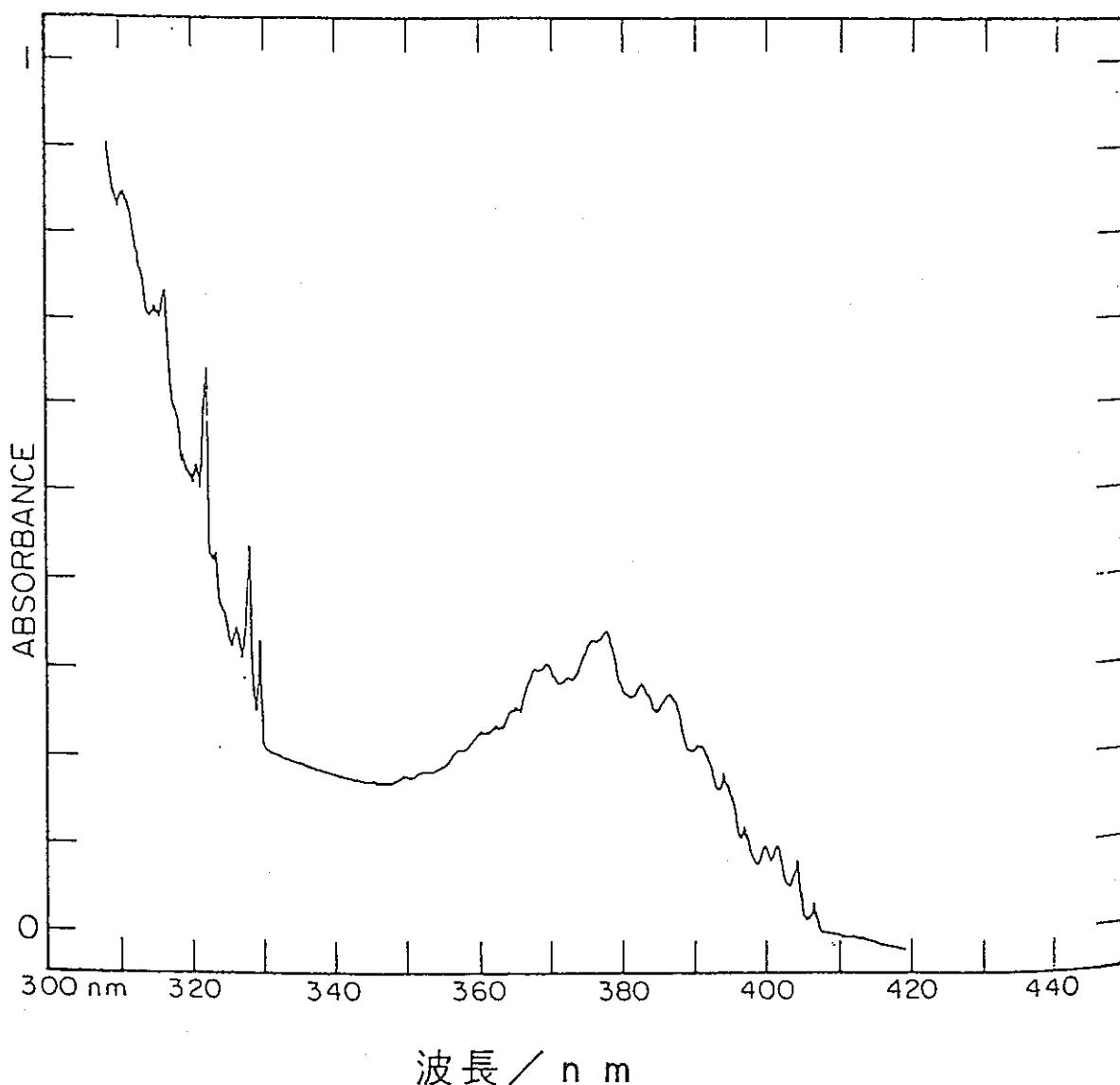


図 5-4 低温 Ar マトリックス中での UF_6 紫外吸収スペクトル

Lewis et al. J. Chem. Phys. 65, 2707より抜粋

表5-1 分光法の比較

分光法	検出感度		クラスター の検出	スペース
	ノズル	T O F		
赤外吸収	○	×	○	○
C A R S	△	△	○	△
I D S R S	×	△	○	△
紫外吸収	○	×	?	○
蛍光	△	△	?	○
蛍光励起	○	○	?	○
M P I	×	○	?	○
誘導放出	○	○	○	△

○ 良

△ 普通

× 不良

? 不明