

Transient Optical Absorbing Species Produced in Irradiated Lithium Halide Melts

Sadashi SAWAMURA, Jerzy L. GĘBICKI*, Józef MAYER*, Jerzy KROH* and Meiseki KATAYAMA

Atomic Science and Nuclear Engineering, Faculty of Engineering,
Hokkaido University

*Institute of Applied Radiation Chemistry,
Technical University of Łódź, Poland

ABSTRACT

Pulse radiolysis studies of lithium halides melts were carried out in the temperature range of 400 C to 600 C. It was found that in all melts studied the primary species whose absorption spectra lied on UV and VIS regions were formed as a result of the irradiation of high energy electrons. The temperature dependence and composition dependence of their spectra were investigated. The results were discussed in terms of the "mean ion distance" model introduced by Scmitt and Schindewolf.

被照射溶融リチウムハライド中に生成する過渡的光吸収種

1. はじめに.

アルカリハライドの溶融塩(特にリチウム塩)は、1)イオン性液体中の過剰電子の特性に関する研究の適切な溶媒である、2)トリウム化合物を燃料とする溶融塩原子炉に於ける燃料塩用溶媒、冷却材塩さらに燃料再処理に於ける溶媒抽出塩として使用される、3)核融合炉に於けるトリチウム生成用ブランケット材の1つの候補物質である等の観点から興味ある物質である。上記いずれの場合に於いても、アルカリハライド溶融塩は種々のLETを有する放射線によって照射される。しかし、これら溶融塩の放射線照射効果は未だ充分には研究されていない。

ここでは、LiCl-KCl, LiBr-KBr、LiF-NaF-KF及びLiF-KF系のパルスラジオリシスの結果について報告する。初期生成物に基づく光吸収スペクトルが測定され、それらの添加物効果のほかに温度依存性、組成依存性が調べられた。その結果はSchmittらにより導入された"平均イオン間距離"モデルを用いて議論された。また、放射線化学反応機構が論じられた。

2. 実験

LiCl, KCl, LiBr, KBr, LiF, KF等はいずれも市販試薬特級のものを用いた。各組成にびん量、調製後、石英製アンプルに入れられ高温下で約24時間脱気された。さらに、照射直前に融点よりわずかに高い温度に於いて3-4時間脱気された後、真空下で封じられた。パルスラジオリシス体系としては北大(LiCl-KCl、LiF-NaF-KF)及びポーランド工科大学(LiBr-KBr、LiF-KF)に設置されているナノ秒パルスラジオリシス装置が用いられた。放射線源と

してはLINACからの電子線パルス（北大：10 ns幅、4.5 MeV、工科大：17 ns幅、6 MeV）が用いられた。温度はアルメルクロメル熱電対で測定され $\pm 3^\circ\text{C}$ 以内で制御された。

3. 結果と考察

①スペクトルの時間変化：図1に典型的な吸収スペクトルの例として70mol% LiBr-30mol% KBr混合物融体中（600 $^\circ\text{C}$ ）に於いて測定された結果を示す。塩化物系、フッ化物系に於いても類似のスペクトルが観測されたが、フッ化物系の紫外部の吸収バンドの測定に対しては、本装置の測定可能波長範囲が充分ではなく、バンドの裾の部分を観測するに留まった。図1に於いて、パルス照射直後に観測される可視部と紫外部の吸収バンドは各々溶媒和電子（ e_s^- ）及び分子イオン（ Br_2^- ）に帰属された。温度400 $^\circ\text{C}$ に於ける紫外部の吸収バンドは、 e_s^- が消失した後も時間の経過と共に短波長側へ移行し、その極大波長は380nmから300nmへと移行した。Greenberg等は、 Br_2 ガスで飽和されたLiBr-KBr融体の吸収スペクトルを測定し、300nmに極大を有する吸収バンドを見いだした。彼らはそのバンドを Br_3^- イオンに帰属している。本実験に於いても、 Br_2^- イオン同士の不均化反応により Br_3^- イオンが生成したと考えられる。 e_s^- の減衰過程の1次プロットは直線的であり、その勾配より求められた反応速度定数の温度変化から活性化エネルギーは約28kJ/molと求められた。この値はアルカリハライド融体中の粘度の活性化エネルギーとほぼ同じ値であり、融体中に於ける溶媒和電子の反応は拡散律速であることが分かった。紫外部の反応は複雑であり単純な1次、2次プロットには従わなかった。但し、パルス照射直後に見られる速い減衰部分は2次プロットに従った。

②添加物効果：0.05Mの CdCl_2 や CdBr_2 を添加した試料に於いては、パルス照射直後に於いても可視部の吸収は観測されなかった。 Cd^{2+} イオンは電子捕捉剤として知られており、この添加物効果は可視部の吸収が e_s^- に基づくものであることを補強する。一方、紫外部の吸収にはハロゲン分子イオンに基づく吸収の他に、 $\text{Cd}^{2+} + e_s^- \rightarrow \text{Cd}^+$ なる反応により生成する Cd^+ イオンの寄与と考えられる若干の短波長側へのシフトが観測された。

③溶媒和電子の吸収スペクトル—温度変化及び組成変化—： e_s^- に基づく可視部の吸収バンドは顕著な温度変化及び組成変化を示した。LiBr-KBr系に対する温度変化を図2に、組成変化を図3に示す。遷移エネルギー E_{max} （吸収スペクトルの極大波長より求めた）の温度係数は、図2より、 $dE_{\text{max}}/dT = -8.5 \times 10^{-4} \text{ eV/deg}$ と推定された。また図4より、混合物融体中に K^+ イオンがより多く含まれるほど e_s^- の吸収スペクトルは長波長側へ移行することが示された。

④遷移エネルギーと平均イオン間距離： e_s^- の吸収スペクトルの温度変化及び組成変化を統一的に説明するためにSchmitt等が提唱した”平均イオン間距離”モデルを本実験結果に適用した。融体中の平均イオン間距離 R は $R = (M/2\rho N_A)^{1/3}$ より計算される。ここで、 M は混合物の平均分子量、 ρ は混合物融体の密度、 N_A はアボガドロ数である。吸収スペクトルの極大波長から求めた遷移エネルギーと平均イオン間距離の逆数との関係を図4に示す。図4には、比較のためリチウム塩とその混合物以外のデータも加えてある。図4より、塩化物系及び臭化物系いずれも、各々、遷移エネルギーと平均イオン間距離の逆数との間にはよい相関のあることが分かる。しかし、融体がリチウム塩を含む場合には塩化物系と臭化物系の間には差異が観測される。Damm等はアルカリハライド結晶中に於けるFセンターに基づく吸収スペクトルに関し、それは単に結晶の格子定数に依存するだけでなく、結晶中の陽イオンと陰イオンのサイズ比（ r_{X^-}/r_{M^+} ）にも依存することを示

した。彼らはこの効果をアルカリハライド結晶中に於けるサブラティスセパレーション効果と呼んでいる。彼らのこの半実験モデルに従えば、図4の結果は融体中に於いても、その融体がリチウム塩を含む場合には、サブラティスセパレーション効果が残存することを示している。

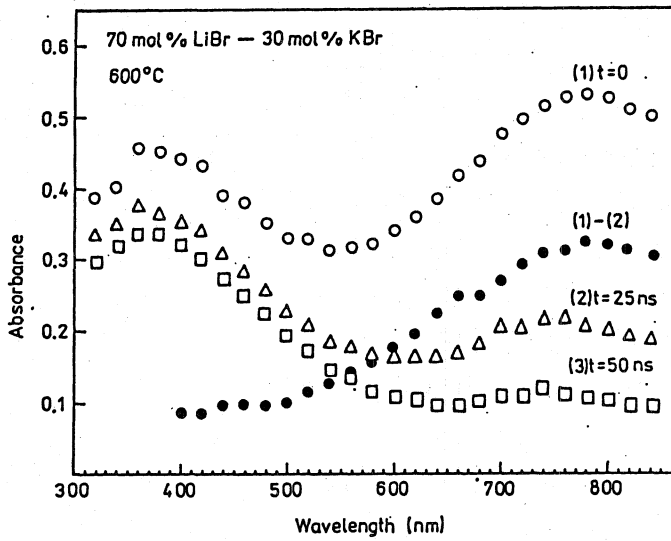


図1：吸収スペクトルの時間変化

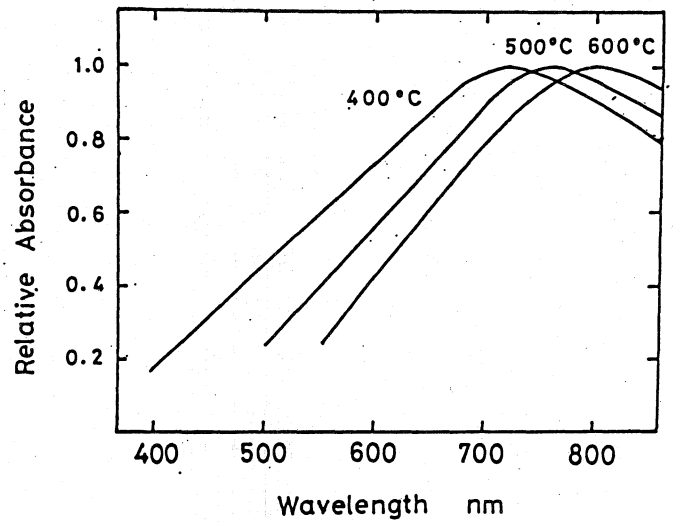


図2：LiBr-KBr融体中に於ける可視部吸収バンドの温度変化(LiBr60mol%)

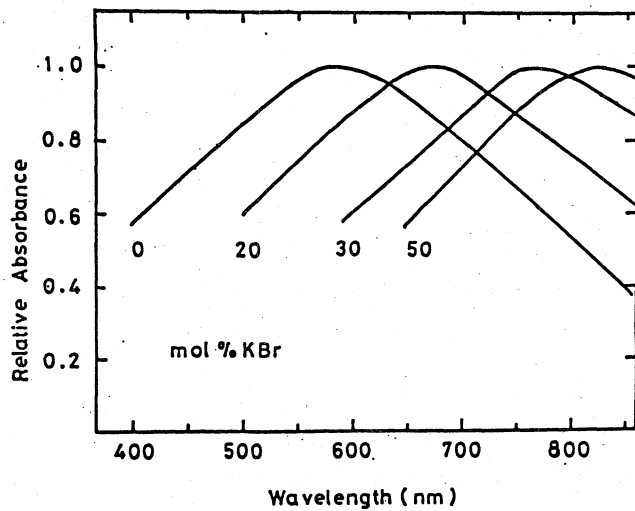
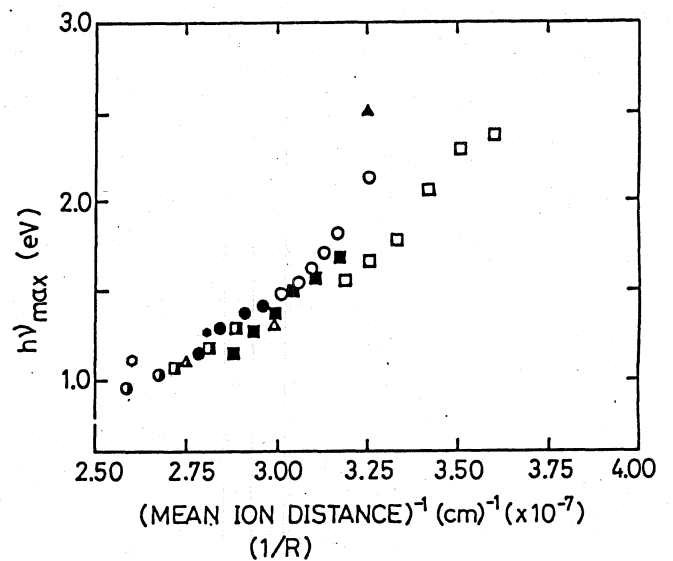


図3：LiBr-KBr融体中に於ける可視部吸収バンドの組成変化(600 C)



□:LiCl-KCl, ■:NaCl-KCl, ▣:CsCl-KCl
 ○:LiBr-KBr, ●:NaBr-KBr, ◐:CsBr-KBr
 ●:NaI, ○:KI, ▲:LiBr, △:NaBr, ▲:KBr

図4：遷移エネルギー対1/Rの関係