PULSE RADIOLISIS STUDIES OF SHORT LIVED SPECIES IN ALKALI HALIDE MELTS

Ryo AKIYAMA ,Tomoharu FUJIWARA ,Masatoshi KITAICHI Khoichi SATHO ,Hiroaki TANIDA ,Sadashi SAWAMURA

Department of Atomic Science and Nuclear Engineering Faculty of Engineering, Hokkaido University Kita 13, Nishi 8, Sapporo 060, Japan

ABSTRACT

In the irradiated alkali halide melts, which are typical ionic and halogen molecular ions liquids, solvated electrons are produced. The formation of these primary products are resulted to the decomposition of the melts through the rapid chemical reactions. To investigate the role of primary products, pulse radiolisis studies were carried out especially in the wave length region shorter than 300nm by using a pulsed Xe lamp. Besides the absorption bands attributed to e_s^- and X_2^- , we have observed a new absorption band in the wavelength region less than 300nm. Molecular dynamics simulation of alkali halide melts were also carried out to investigate relations between the structure and the absorption band.

アルカリハライド溶融塩中における短寿命種に関するパルスラジオリシス的研究

1. はじめに

溶融塩炉等で使用されるアルカリハライド溶融塩は、放射線照射された場合、溶媒和電子es⁻、ハロゲン分子性イオンX2⁻などの過渡的生成物を生ずる。これまで、それらの短寿 命種の化学反応を観測するために、塩化物、臭化物、ヨウ化物について、パルスラジオリ シス実験を行い、吸収スペクトルの温度変化、組成変化、添加物効果などについて調べ、 考察してきた。新たに、フッ化物系の実験を開始したが、分子性イオンについて観測を行 うためには、これまで使用してきた実験体系では測定可能な波長領域が狭いことがわかっ た。そこで、実験体系を300nm以下の測定が可能なように整備し、フッ化物塩、塩化物塩に 対し実験を行った。その結果、es⁻とも、X2⁻とも異なると考えられる光吸収種が観測され た。

一方、これらの放射線分解初期生成物の特性と、アルカリハライド融体の構造との間に は、密接な関係が存在するものと思われる。そこで、分子動力学法を用いてアルカリハラ イドの微視的構造を知るための計算を開始した。

ここでは、新しく整備された体系と、その体系を使用して得られた結果、および分子動 力学計算で得られたいくつかの計算結果について報告する。

2. 実験

新たに整備された実験体系を図1に示す。パルス状の放射線源としては、北大45MeVライ ナックからの電子線(50ns幅)を使用している。従来用いられてきた実験体系からの主な 変更点は、特に300nm以下の光量を増やすことを目的として、分析光源であるキセノンラン プをパルス点灯するように変更したこと、および情報の劣化を防ぐために転送系に光ケー ブルを使用したことがあげられる。図2にパルス点灯に使用した回路のブロック図を示す。 20Aの直流電源により定常電流を流し、さらにその上にパルス状の電流が加算される。パル ス電源は、パルス発信器と安定化電源よりなるが、パルス発信器によりパルス幅を 1-5ms の間で、安定化電源により加算電流を0-200Aで増減できる。試料は市販試薬特級のものを 用いた。秤量、調整後、石英性アンプルに入れられ、室温、高温下で長時間脱気された。 その後、2×10⁻⁶ torr以下の真空下において封じられた。測定中の試料は電気炉で高温に保

たれた。温度はアルメルークロメル熱電 対で測定され、±5℃以内で制御された。 3. 分子動力学計算

分子動力学法とは、分子シミュレーションの方法の一つで、仮想的な多粒子系を考え、仮定された粒子間ポテンシャルに基づいて、各粒子に働く力を計算し、運動方程式の積分を行うことにより全粒子を同時に運動させることを多数繰り返すことにより、系の構造、時間変化などについて情報を得るための計算手法である。この計算手法を用いて溶融塩の数構造を決定し、放射線分解初期生成物、特に溶媒和電子との関係について研究を進めようと考えている。そこで現在、分子動力学計算の結果がX線回折等のデータと矛盾しないよう予備的な計算を進めている。

本研究においては、Huggins-Mayer型のポテンシャルを河村が開 発したMXDORTOに組み込み、修正 されたTosi-Fumiのパラメータ を代入して分子動力学計算を行っている。 4. 結果

図3にLiCl-KCl共融混合物融体中(7 00℃)に電子線が照射後700nsの光吸収 スペクトルを示す。340nm近傍の吸収極 大はこれまでも観測されており、Cl2⁻に 帰属されているが、そのさらに短波長側 にこれまで報告されていない放射線分解 過渡生成物によると考えられる光吸収が 観測された。この吸収種は、塩化物イオ ンCl2⁻とも、600nmよりも長波長側に吸 収極大を持つ溶媒和電子es⁻とも異なる







反応速度を持ち、吸収極大は 230nm近傍にある。その吸収減 衰波形を図4に示す。アルカ リハライド固体中において24 Onm近傍に吸収極大を持つ捕獲 ホール中心が観測されている ことと、水溶液中においてC1 **↓**の存在が知られていること から、今後それらを参考に考 察を進めてゆく予定である。 また、LiF-KF共融混合物融体 においても同様な実験が行わ れ、図5のような吸収スペク トルが得られた。この図から もわかるように200-300nmの領 域において明確な吸収極大は みられない。200nm近傍におい て、短波長側に向かって立ち 上がりがみられる。しかし、 この領域では光量が非常に少 ないため、今後慎重に実験を 進めてゆきたいと考えている。

一方、分子動力学計算は、 まず計算されている系が、現 実の溶融塩をよく再現してい る必要があるので様々なパラ メータの値を調整しなくては ならない。現在は図6のよう な二体相関関数が得られてい るが、今後より直接的にX線 回折等のデータと比較できる ように解析プログラムの開発 を行い、より良く分子動力学 計算が行われるようにパラメ - タの修正を行うことを考え ている。また、現在のままで は混合物溶融塩は扱うことが できないので、Larsen の結合則をMXDORTOに 組み込む予定である。さらに 電子のトラップ位置について 解析するためのプログラムを 開発中である。

