



# 研究炉(JRR-3 及び JRR-4)利用における研究成果集 (平成21年度)

Activity Report on the Utilization of Research Reactors (JRR-3 and JRR-4)  
(Japanese Fiscal Year, 2009)

(編) 研究炉利用課

(Ed.) Research Reactor Utilization Section

東海研究開発センター  
原子力科学研究所  
研究炉加速器管理部

Department of Research Reactor and Tandem Accelerator  
Nuclear Science Research Institute  
Tokai Research and Development Center

February 2014

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。  
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。  
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)  
より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課  
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4  
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.  
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to  
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,  
Japan Atomic Energy Agency.  
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan  
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2014

研究炉（JRR-3 及び JRR-4）利用における研究成果集（平成 21 年度）

日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター 原子力科学研究所  
研究炉加速器管理部  
（編）研究炉利用課

（2013 年 9 月 24 日受理）

JRR-3 は、中性子散乱、即発ガンマ線分析、中性子ラジオグラフィなどの実験利用、及び、放射化分析、原子炉燃料材料、ラジオアイソトープ製造、フィッシュントラック年代測定のための照射利用など、様々な目的に利用されている。

JRR-4 については、医療照射（Boron Neutron Capture Therapy : BNCT）、即発ガンマ線分析、放射線測定器の感度試験、原子炉研修運転実習等の実験利用、及び、放射化分析、ラジオアイソトープ製造、フィッシュントラック年代測定のための照射利用など、様々な目的に利用されている。

平成 21 年度、研究炉 JRR-3 は 7 サイクルの運転（1 サイクル：26 日連続運転）、JRR-4 については、6 サイクルの施設共用運転（24 日）を行なった。

本報告書は、平成 21 年度に実施した施設利用成果の提出を研究炉の利用者（原子力機構外を含む）から受け、中性子散乱 11 分野（構造、磁性、超伝導など）、中性子ラジオグラフィ、即発ガンマ線分析、放射化分析、ラジオアイソトープ製造、その他の分野別についてその研究成果を取りまとめたものである。

Activity Report on the Utilization of Research Reactors (JRR-3 and JRR-4)  
(Japanese Fiscal Year, 2009)

(Ed.) Research Reactor Utilization Section

Department of Research Reactor and Tandem Accelerator  
Nuclear Science Research Institute  
Tokai Research and Development Center  
Japan Atomic Energy Agency  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received September 24, 2013)

JRR-3 is used for the purposes below;

- Experimental studies such as neutron scattering, prompt gamma-ray analyses, neutron radiography
- Irradiation for activation analyses, radioisotope (RI) productions, fission tracks
- Irradiation test of reactor materials
- etc.

JRR-4 is used for the purposes below;

- Medical irradiation (Boron Neutron Capture Therapy : BNCT)
- Prompt gamma-ray analyses
- Sensitivity measurement of radiation detectors
- Experiment in the nuclear reactor training
- Practice of Reactor operation
- Irradiation for activation analyses, RI productions, fission tracks
- etc.

In the fiscal year 2009, The research reactor JRR-3 was operated 7 cycles (cycle operation : 26days/cycle) for utilization sharing of the facility. And JRR-4 was operated 6 cycles (daily operation : 24 days).

The volume contains 138 activity reports, which are categorized into the fields of neutron scattering (11 subcategories), neutron radiography, prompt gamma-ray analyses, neutron activation analyses, RI productions, and others submitted by the users in JAEA and from other organizations.

Keywords: JRR-3, JRR-4, Research Reactor, Neutron Scattering, Neutron Radiography,  
Neutron Activation Analysis, Neutron Beam, Irradiation

## 目 次

はじめに .....	1
研究成果一覧 .....	3
1. 中性子散乱 .....	15
1) 構造・励磁 .....	15
2) 磁 性 .....	51
3) 強相関電子系 .....	87
4) 非晶質・液体 .....	109
5) 高分子 .....	115
6) 生 物 .....	135
7) 基礎物理学・中性子光学 .....	141
8) 装 置 .....	145
9) 超伝導現象 .....	153
10) 残留応力 .....	157
11) その他 .....	171
2. 中性子ラジオグラフィ .....	175
3. 即発ガンマ線分析 .....	191
4. 放射化分析 .....	221
5. ラジオアイソトープ製造 .....	275
6. その他 .....	281
おわりに .....	303
謝辞 .....	304
付録 .....	305

## Contents

Preface .....	1
Research Reports .....	3
1. Neutron Scattering .....	15
1) Structure•Excitation .....	15
2) Magnetism .....	51
3) Strongly Correlated Electron Systems .....	87
4) Amorphous • Liquid .....	109
5) Polymer .....	115
6) Biology .....	135
7) Fundamental Physics • Neutron Optics .....	141
8) Instrument .....	145
9) Superconductivity .....	153
10) Residual Stress .....	157
11) Others .....	171
2. Neutron Radiography .....	175
3. Prompt Gamma-ray Analyses .....	191
4. Neutron Activation Analyses .....	221
5. Production of Radio Isotopes .....	275
6. Others .....	281
Conclusion .....	303
Acknowledgments .....	304
Appendixes .....	305

## はじめに

平成21年度には、JRR-3において7サイクルの共同利用運転、JRR-4において6サイクルの共同利用運転が行われ、これに伴いさまざまな利用が行われた。

本報告書は、利用者（原子力機構外利用者を含む）から当該利用の成果の提出を受け、取りまとめたものである。

提出して頂いた成果の件数は、中性子散乱112件、中性子ラジオグラフィ5件、即発ガンマ線分析9件、放射化分析10件、ラジオアイソトープ製造1件、その他1件で合計138件であった。なお、本報告書の一部は、貴重な研究成果を公開する機会を広げるため、下記報告書の中から転載させて頂いたものである。

最後に、原稿を提出して頂いた利用者の皆様のご協力に感謝するとともに、今後も研究炉が有効に利用され、種々の研究がさらに進展されることを期待します。

研究炉利用課長

笹島 文雄

- 
- 1) 標 題 : ACTIVITY REPORT ON NEUTRON SCATTERING  
RESEARCH issued by ISSP-NSL, University of Tokyo, Vol. 17  
(東京大学物性研究所発行)
- 編 者 : 東京大学物性研究所
- 発 行 年 : 2010年
- 2) 標 題 : 原子力機構施設利用総合共同研究成果報告集 (平成21年度)
- 編 者 : 東京大学大学院工学系研究科原子力専攻共同利用管理本部
- 発 行 年 : 2010年

This is a blank page.

研究成果一覽

**Research Reports**

This is a blank page.

No.	「 Title 」	Page
<i>Neutron Scattering - Structure • Excitation -</i>		
1-1-1	<b>Diffuse Scattering from Lithium Ion Conductors <math>\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3</math></b> Y. Fujita, H. Takahashi, T. Sakuma, N. Igawa	17
1-1-2	<b>Structure and Properties of Ferroelectric Water Ice</b> H. Fukazawa, M. Arakawa, H. Kagi	18
1-1-3	<b>Investigation of coupling between pseudo-spin and phonon in relaxor PMN34%PT</b> M. Matsuura, K. Hirota	19
1-1-4	<b>Phase Transition Mechanism of KDP Investigated by Structure Refinement</b> H. Mashiyama, T. Miyoshi, T. Asahi, H. Kimura, Y. Noda	20
1-1-5	<b>Oxygen defect structure of oxygen ionic and electronic mixed conductive oxides at high temperatures</b> I. Kagomiya, T. Kinoshita, K. Kakimoto, H. Ohsato	21
1-1-6	<b>Oxygen defect structure of oxygen ionic and electronic mixed conductive oxides at high temperatures</b> I. Kagomiya, T. Kinoshita, K. Kakimoto, H. Ohsato	22
1-1-7	<b>Oxygen defect structure of oxygen ionic and electronic mixed conductive oxides at high temperatures</b> I. Kagomiya, T. Kinoshita, K. Kakimoto, H. Ohsato	23
1-1-8	<b>Oxygen defect structure of oxygen ionic and electronic mixed conductive oxides at high temperatures</b> I. Kagomiya, T. Kinoshita, K. Kakimoto, H. Ohsato	24
1-1-9	<b>Oxygen defect structure of oxygen ionic and electronic mixed conductive oxides at high temperatures</b> I. Kagomiya, T. Kinoshita, K. Kakimoto, H. Ohsato	25
1-1-10	<b>Neutron Diffraction Study of <math>\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2</math></b> E. Magome, M. Machida, R. Kiyonagi, H. Kimura, Y. Noda	26
1-1-11	<b>Oxide and nitride ion distribution effect in crystal structure of new oxynitride superconductor</b> S. Kikkawa, Y. Masubuchi, T. Motohashi, M. Wakeshima, Y. Oohashi	27
1-1-12	<b>Structure and phase transitions in a lead-based inorganic-organic perovskites <math>\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbI}_3</math></b> M. Takahashi, T. Kawasaki, M. Nakatsuma, Y. Noda	28
1-1-13	<b>Atomic and magnetic structures in Pt-3.6 at.% Mn alloy</b> M. Takahashi, K. Ohshima, H. Kato, Y. Noda	29
1-1-14	<b>Nuclear diffuse scattering in triangular lattice system <math>\text{LuFeCoO}_4</math> with relaxor-like behavior</b> M. Soda, T. Aoyama, Y. Wakabayashi, K. Hirota	30
1-1-15	<b>Crystal Structure Analysis of Ruddlesden-Popper Type <math>\text{Sr}_3\text{Ti}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_7</math></b> K. Omoto, H. Yamada, N. Sirikanda, T. Ishihara, M. Yashima	31
1-1-16	<b>Crystal Structure of Exhaust Gas Catalyst Ceria-Zirconia Nanoparticles <math>\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2</math></b> D. Sato, M. Yashima, T. Wakita	32
1-1-17	<b>Crystal structure analysis of the cubic perovskite-type <math>\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_3</math>-d</b> Y. Chen, M. Yashima, T. Ohta, K. Ohoyama	33
1-1-18	<b>Structure analysis of Imma perovskite-type oxynitride <math>\text{LaTiO}_2\text{N}</math></b> M. Saito, M. Yashima, H. Nakano, T. Takata, K. Ogisu, K. Domen	34
1-1-19	<b>Structure Analysis of Hydroxyapatite by Neutron Powder Diffraction</b> Y. Yonehara, M. Yashima, H. Fujimori	35
1-1-20	<b>Crystal Structure, Diffusion Path and Oxygen Permeability of a <math>\text{Pr}_2\text{NiO}_4</math>-Based Mixed Conductor <math>(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{4+\delta}</math></b> M. Yashima, S. Nuansaeng, T. Ishihara	36
1-1-21	<b>Study on the electric field-induced lattice deformation in nanocrystalline <math>\text{CuO}</math></b> M. Hagihala, X. G. Zheng, T. J. Sato, N. Matsuura	37
1-1-22	<b>A structure study of the double perovskite oxide <math>\text{Ba}_2\text{NdSn}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{O}_{5.85}</math></b> H. Kato, M. Yashima, P. J. Saines, B. J. Kennedy	38
1-1-23	<b>Crystal structure analysis of the perovskite-type silver niobate <math>\text{AgNbO}_3</math></b> S. Matsuyama, M. Yashima, H. Taniguchi, T. Taniyama, M. Itoh	39
1-1-24	<b>Neutron diffraction study of <math>\text{SnO}_2</math>-<math>\text{CeO}_2</math>-<math>\text{SbO}_x</math> system</b> K. Nomura, H. Kageyama, C. Minagoshi, Y. Kawabata, T. Maekawa, K. Kanda	40

1-1-25	<b>Effect of Transition-Metal Substitution on Crystal Structure and Ferroelectric Property of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-Based Oxide</b> Y. Idemoto, N. Kitamura, T. Iiyama	42
1-1-26	<b>Acoustic phonon softening in tetragonal BiVO<sub>4</sub></b> I. Tomeno, N. Sato, Y. Sato, K. Oka, Y. Tsunoda	43
1-1-27	<b>Dependence of Crystal Structure and Protonic Conduction on Compositions in Gallate-Based High Temperature Protonic Conductors with Layered Structures</b> Y. Idemoto, N. Kitamura	44
1-1-28	<b>Direct Observation of Adsorbed Layer on Metal Surface Using Neutron Reflectometry</b> T. Hirayama, T. Torii, T. Matsuoka, K. Inoue, M. Hino, D. Yamazaki	46
1-1-29	<b>Neutron Powder Diffraction Study of Lithium Battery Electrode Materials with Tunnel Structure</b> N. Kijima, J. Akimoto, K. Kataoka	47
1-1-30	<b>Fractal geometry of porous silica studied by SANS experiment</b> H. Mayama	48
1-1-31	<b>Analysis of Hydrogen Molecules Chemisorbed on Cu Ions Confined in Solid Nanospace</b> T. Ohkubo, K. Takahara, A. Itadani, O. Yamamuro, Y. Kuroda	49

No.	「 Title 」	Page
<i>Neutron Scattering - Magnetism -</i>		
1-2-1	<b>Neutron Single-Crystal Diffraction Studies on HoB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> under High-Pressure</b> H. Yamauchi, T. Osakabe, E. Matsuoka, H. Onodera	53
1-2-2	<b>Influence of Al Substitution on Magnetic Correlation of the Two-Dimensional Triangular Lattice Antiferromagnet CuCrO<sub>2</sub></b> R. Kajimoto, M. Matsuda, K. Uto, T. Okuda	54
1-2-3	<b>Pressure-Temperature Phase Diagram of Filled Skutterudite PrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub></b> T. Osakabe, H. Yamauchi, K. Kuwahara, K. Iwasa, Y. Aoki, H. Sato, M. Kohgi	55
1-2-4	<b>Spin Waves in MnP</b> S. Yano, M. Nishi, M. Matsuura, K. Hirota, J. Akimitsu	56
1-2-5	<b>Antiferromagnetic fluctuations in Fe(Se<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)<sub>0.92</sub>(x = 0.75, 1)</b> S. Iikubo, M. Fujita, S. Niitaka, H. Takagi	57
1-2-6	<b>Magnetic structure in FeTe<sub>0.92</sub></b> S. Iikubo, M. Fujita, S. Niitaka, H. Takagi	58
1-2-7	<b>Component dependence of magnetic moment in MnRh alloy</b> Y. Matsuoka, A. Takasaki	59
1-2-8	<b>Origin of Ferroelectricity induced by Proper-screw Magnetic Structure in Multiferroic Material CuCrO<sub>2</sub></b> M. Soda, K. Kimura, T. Kimura, M. Matsuura, K. Hirota	60
1-2-9	<b>Spiral-plane Flop and Rearrangement of Magnetic Domain in Multiferroic Material CuCrO<sub>2</sub></b> M. Soda, K. Kimura, T. Kimura, K. Hirota	62
1-2-10	<b>Neutron diffraction study on antiferromagnetism of alkali-metal clusters in sodalite</b> T. Nakano, A. Hanazawa, M. Matsuura, K. Hirota, Y. Nozue	64
1-2-11	<b>Non-magnetic-ion substitution in geometrically frustrated systems M<sub>2</sub>(OD)3X[M=Co,Fe,Ni,Mn; X=Cl,Br]</b> X. G. Zheng, M. Hagihala, M. Fujihala	65
1-2-12	<b>Low temperature magnetism and spin fluctuation in atacamite-type Ni<sub>2</sub>(OD)3Cl</b> M. Hagihala, M. Fujihala, X. G. Zheng, Y. Oohara	66
1-2-13	<b>Inelastic neutron scattering study on crednerite CuMnO<sub>2</sub></b> K. Hayashi, R. Fukatsu, T. Nozaki, T. Kajitani	67
1-2-14	<b>Long-Time Variation of Magnetic Structure in PrCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub></b> K. Motoya, T. Moyoshi, T. Shigeoka	68
1-2-15	<b>High energy-resolution inelastic neutron scattering study of the Cu<sub>3</sub> molecular magnet</b> K. Iida, T. J Sato	69
1-2-16	<b>Substitution Effect of Ga for Mn on Magnetic and Dielectric Properties of Multiferroic YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> H. Kimura, Y. Sakamoto, M. Fukunaga, Y. Noda, N. Abe, T. Arima, H. Hiraka	70
1-2-17	<b>Reinvestigation of the magnetic structure in L10-type MnPt powder samples</b> K. Ogita, I. Tomeno, Y. Tsunoda	71
1-2-18	<b>High Temperature Multiferroic State in RBaCuFeO<sub>5</sub>(R=Y, Lu and Tm)</b> Y. Yasui, Y. Kawamura, S. Tatematsu, M. Sato, K. Kakurai	72
1-2-19	<b>Neutron diffraction study in triangular spin tube CsCrF<sub>4</sub></b> T. Masuda, H. Manaka	74
1-2-20	<b>Spin excitations in pyrochlore lattice</b> K. Tomiyasu, M. Matsuda, H. Ueda, A. Yamamoto	75
1-2-21	<b>Observations of dynamical spin molecules in geometrically frustrated spinel magnets</b> K. Tomiyasu, Y. Kousaka, T. Yokobori, A. Tominaga, S. Hara, S. Ikeda	76
1-2-22	<b>Magnetic excitation in triangular spin tube CsCrF<sub>4</sub></b> T. Masuda, H. Manaka	77
1-2-23	<b>Anisotropic magnetic correlations and a magnetic field annealing effect in a helical magnet ErNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub></b> Y. Tabata, M. Okue, T. Yamazaki, T. Waki, H. Nakamura	78
1-2-24	<b>Modulated Magnetic Structure in the Rare-earth Clathrate Eu<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub></b> T. Onimaru, C. H. Lee, T. Takabatake	79

1-2-25	<b>Multipolar Transition in a Trigonal Pr<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>Pb<sub>4</sub> with Non-Kramers Ground State</b> T. Onimaru, A. Ishida, T. J. Sato, T. Takabatake	80
1-2-26	<b>Investigation of spin molecule in geometrically frustarted spin system NiS<sub>2</sub></b> M. Matsuura	81
1-2-27	<b>Spin dynamics in novel Rare-earth based single-molecule magnets</b> T. Kajiwara, M. Nakano, M. Kofu, O. Yamamuro	82
1-2-28	<b>Spin dynamics in multiferroics Ba<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub></b> D. Okuyama, N. Kida, S. Ishiwata, Y. Taguchi, K. Iwasa, T. Arima, Y. Tokura	83
1-2-29	<b>High-energy excitations in BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub></b> K. Matan, T. J. Sato	85

No.	「 Title 」	Page
<i>Neutron Scattering - Strongly Correlated Electron Systems-</i>		
1-3-1	<b>Magnetic Correlations in the Pseudogap Phase of Optimally Doped Bi2212</b> M. Matsuura, Y. Yoshida, H. Eisaki, N. Kaneko, C.-H. Lee, K. Hirota	89
1-3-2	<b>Study of spin fluctuations in electron-doped antiferromagnetic phase of <math>\text{Pr}_{1.4-x}\text{La}_{0.6}\text{Ce}_x\text{CeO}_4</math></b> M. Fujita, M. Nakagawa, K. Yamada	90
1-3-3	<b>Uniaxial pressure induced magnetic phase of <math>\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2</math> (<math>x = 0.018</math>)</b> T. Nakajima, S. Mitsuda, K. Takahashi, K. Yoshitomi, R. Kiyonagi, Y. Noda, N. Aso, Y. Uwatoko	91
1-3-4	<b>Hole-doping dependence of spin excitation in Bi2201 high-<math>T_c</math> cuprate system</b> M. Fujita, M. Enoki, Y. Ai, S. Iikubo, K. Yamada	92
1-3-5	<b>Inelastic Magnetic Scattering of Fe oxypnictide superconductors</b> S. Tatematsu, T. Moyoshi, Y. Yasui, M. Sato, K. Kakurai	93
1-3-6	<b>Investigation of 4f electronic state and atomic vibration in rare-earth based compounds by neutron scattering</b> K. Iwasa, K. Saito, R. Igarashi, H. Kobayashi	95
1-3-7	<b>Crystal structure and Magnetic Property of <math>\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}</math></b> K. Iwasa, T. Orihara, Y. Murkami, K. Kuwahara, H. Sugawara	97
1-3-8	<b>Magnetic Excitations of <math>\text{CeRh}_{1-x}\text{Co}_x\text{In}_5</math></b> M. Yokoyama, Y. Ikeda, D. Nishikawa, H. Amitsuka, K. Tenya	98
1-3-9	<b>Phonon dynamics of iron-based superconductors</b> C. H. Lee, K. Kihou, K. Horigane, H. Eisaki, A. Iyo, M. Braden, K. Yamada	99
1-3-10	<b>Relationship between crystal structure and superconductivity in iron-based superconductors</b> C. H. Lee, K. Kihou, H. Eisaki, A. Iyo, M. Braden, K. Yamada	100
1-3-11	<b>Substituting dependence of the ordered moment in <math>\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2</math></b> S. Ibuka, K. Matan, T. J. Sato	101
1-3-12	<b>Competition or coexistence of multiple order parameters in the heavy fermion antiferromagnet <math>\text{CeRh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_5</math></b> K. Deguchi, N. Aso, K. Wakishima, Y. Ishikawa, Y. Maeda, N. K. Sato, H. Yoshizawa	102
1-3-13	<b>Pressure-induced release of magnetic frustration in a quasi-kagome lattice <math>\text{YbAgGe}</math></b> K. Umeo, H. Kubo, T. Onimaru, K. Katoh, N. Aso, T. Takabatake	104
1-3-14	<b>Magnetic structure of <math>\text{Nd}_1/3\text{Sr}_5/3\text{MnO}_4</math></b> Y. Oohara, M. Kubota, H. Kuwahara	105
1-3-15	<b>Competition or coexistence of multiple order parameters in the heavy fermion antiferromagnet <math>\text{CeRh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_5</math></b> K. Deguchi, N. Aso, K. Wakishima, Y. Ishikawa, Y. Maeda, N. K. Sato, H. Yoshizawa	106
1-3-16	<b>Pressure induced superconductivity in <math>\text{SrFe}_2\text{As}_2</math></b> K. Munakata, S. Ibuka, H. Ishida, K. Matan, K. Ohgushi, M. Nishi, Y. Uwatoko, T. J. Sato	108

No.	「 Title 」	Page
<i>Neutron Scattering -Amorphous · Liquid-</i>		
1-4-1	<b>Mixing State of Benzene Solutions of Imidazolium-based Ionic Liquid, C12mim+TFSA-</b> T. Shimomura, T. Takamuku	111
1-4-2	<b>Intermolecular Structure between Urea Molecule and Metal Ions in Concentrated Aqueous Solutions</b> Y. Kameda, T. Miyazaki, S. Onodera, Y. Amo, T. Usuki	112
1-4-3	<b>Diffusional dynamics of water molecules in lower alcohol aqueous solutions at low temperature.</b> K. Maruyama, M. Nakada, T. Kikuchi, O. Yamamuro	113
1-4-4	<b>In-situ neutron quasi-elastic scattering of meso-porous silica modified by sulfo group</b> T. Otomo, S. Takata, K. Kamazawa, S. Fujita, M. Kofu, O. Yamamuro	114

No.	「 Title 」	Page
<i>Neutron Scattering - Polymer -</i>		
1-5-1	<b>Combined SANS, WANS, and Weighing Studies of Microbial Cellulose in Drying Process</b> Y. Zhao, S. Koizumi, T. Hashimoto	117
1-5-2	<b>Distribution and Accumulation of Water in the Polymer Electrolyte Fuel Cell Performed by Small-Angle Neutron Scattering</b> A. Putra, D. Yamaguchi, S. Koizumi	118
1-5-3	<b>Characterization of Swollen Structure of High-density Polyelectrolyte Brushes in Salt Solution by Neutron Reflectivity</b> Y. Terayama, M. Kobayashi, A. Takahara	119
1-5-4	<b>Detailed analysis for shish-kebab structural formation process with small angle neutron scattering</b> G. Matsuba, K. Kawashima, K. Nishida, T. Kanaya	120
1-5-5	<b>Dynamics of nano-meter-sized domains on a vesicle</b> M. Imai, Y. Sakuma	122
1-5-6	<b>Vesicle structures below the Krafft temperature in a surfactant solution -Hyperswollen lamellar phase coexisting with vesicles-</b> Y. Kawabata, T. Shinoda, T. Kato	123
1-5-7	<b>Order-Order Transition of Block Copolymers Swollen with Supercritical Carbon Dioxide</b> H. Yokoyama, M. Ito, K. Mayumi, K. Ito, M. Shibayama, H. Endo, T. Suzuki	124
1-5-8	<b>Exclusive volume effect on uni-lamellar vesicles by addition of polymers</b> N. L. Yamada	125
1-5-9	<b>States of Poly(methyl methacrylate) Monolayers Supported on Substrates in Non-solvents</b> H. Atarashi, K. Hori, N. Kai, A. Horinouchi, Y. Fujii, M. Hino, K. Tanaka	127
1-5-10	<b>Aggregation States and Dynamics of Poly(methyl methacrylate) at Interfaces with Non-solvents</b> H. Atarashi, H. Endo, M. Shibayama, K. Tanaka	128
1-5-11	<b>Nano-sized clusters in the mixture of D2O/H2O in the presence of 3-methylpyridine</b> H. Seto, K. Sadakane	129
1-5-12	<b>Pressure induced disorder/lamellar phase transition in the mixture of water/organic solvent/salt</b> H. Seto, K. Sadakane	130
1-5-13	<b>LCST Phase Behavior of Poly(benzyl methacrylate) in Room-temperature Ionic Liquid studied by SANS</b> M. Shibayama, K. Fujii, T. Matsunaga, T. Ueki, M. Watanabe	132
1-5-14	<b>Dynamic and Static Structure Analyses of Super-homogeneous Tetra-PEG gel</b> T. Sakai, T. Matsunaga, M. Shibayama, U. Chung	133
1-5-15	<b>Chain conformation of highly-purified ring polymer in bulk and the blending effect of linear polymers</b> A. Takano, Y. Ohta, Y. Matsushita	134

No.	「 Title 」	Page
<i>Neutron Scattering - Biology -</i>		
1-6-1	<b>Neutron Diffraction Study of Porcine Pancreatic Elastase under Active Conditions</b> T. Tamada, T. Kinoshita, T. Ohhara, K. Kurihara, T. Tada, R. Kuroki	137
1-6-2	<b>Dynamic of Water Molecule in a Crowding Environment Studied by Neutron Quasi-Elastic Scattering</b> H. Nakagawa	138
1-6-3	<b>Determination of Lipid Transfer Activity of Phospholipid Transfer Proteins by Time-Resolved SANS</b> M. Nakano, M. Fukuda, Y. Wada, M. Kaihara, H. Endo	139
1-6-4	<b>Structural Investigation on Proteasome <math>\alpha 7</math> ring in solution</b> M. Sugiyama, E. Kurimoto, T. Fukunaga, K. Kato	140

No.	「 Title 」	Page
<i>Neutron Scattering - Fundamental Physics • Neutron Optics -</i>		
1-7-1	<b>Development of Jamin-Type Cold Neutron Interferometer with Complete Path Separation</b> Y. Seki, M. Kitaguchi, M. Hino, H. Funahashi, Y. Otake, K. Taketani, H. M. Shimizu	143
1-7-2	<b>Development of cold neutron interferometer for pulsed source</b> M. Kitaguchi, M. Hino, H. Funahashi, Y. Seki, K. Taketani, H. M. Shimizu	144

No.	「 Title 」	Page
<i>Neutron Scattering - Instrument -</i>		
1-8-1	<b>Influence of Interfacial Roughness Correlation on Reflectivity of Neutron Multilayer Mirrors</b> R. Maruyama, D. Yamazaki, T. Ebisawa, K. Soyama	147
1-8-2	<b>Development of a High-Spatial-Resolution Neutron Detector with Wavelength-Shifting Fibre Read Out</b> T. Nakamura, M. Katagiri, K. Toh, K. Sakasai, S. Soyama	149
1-8-3	<b>Visualization of Electric Current by Neutron Spin Phase Contrast Imaging</b> S. Tasaki, Y. Iwata, T. Tanaka, Y. Abe, M. Hino	150
1-8-4	<b>Development of MIEZE spectrometer for pulsed neutrons</b> M. Kitaguchi, M. Hino, Y. Kawabata, S. Tasaki, R. Maruyama, T. Ebisawa	151

No.	「 Title 」	Page
<i>Neutron Scattering - Superconductivity -</i>		
1-9-1	<b>Structural Analysis on Iron-Based Superconductor Pr1111 System with Oxygen Deficiency and Flourine Substitution</b> K. Kodama, M. Ishikado, F. Esaka, A. Iyo, H. Eisaki, S. Shamoto	155
1-9-2	<b>Doping Dependence of Magnetic Excitation in Fe-based Superconductor LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub></b> S. Wakimoto, K. Kodama, M. Ishikado, M. Matsuda, R. Kajimoto, M. Arai, K. Kakurai, F. Esaka, A. Iyo, H. Kito, H. Eisaki, S. Shamoto	156

No.	「 Title 」	Page
<i>Neutron Scattering - Residual Stress -</i>		
1-10-1	<b>Evaluation of Compressive Deformation Behavior of Zr-Al-Ni-Cu Bulk Metallic Glass Containing ZrC Particles by Neutron Diffraction</b> H. Suzuki, J. Saida, J. Katsuyama, M. Imafuku, H. Kato, S. Sato	159
1-10-2	<b>A development study of a neutron method for measuring stress distribution by an area detector</b> T. Sasaki	160
1-10-3	<b>Internal Stress Measurement of Coarse Grain in Aluminum Casting Alloy by Neutron diffraction</b> M. Nishida	164

No.	「 Title 」	Page
<i>Neutron Scattering - Others -</i>		
1-11-1	<b>Renovation of Ge-crystal monochromator for triple-axis neutron spectrometer AKANE</b> H. Hiraka, Y. Miyake, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, K. Yamada	173
1-11-2	<b>Activity in 2009 of Kinken Powder Diffractometer HERMES</b> K. Ohoyama	174

No.	「 Title 」	Page
<i>Neutron Radiography</i>		
2-1	<b>Development of the Imaging System Using a Neutron Color Image Intensifier</b> R. Yasuda, T. Nojima, H. Iikura, T. Sakai, M. Matsubayashi	177
2-2	<b>Upgrading of Experimental Circumstances in TNRF</b> T. Nojima, H. Iikura, R. Yasuda, T. Sakai, H. Hayashida, M. Matsubayashi	178
2-3	<b>Three-Dimensional Observation of Water Distribution in PEFC by Neutron CT</b> N. Takenaka, H. Asano, H. Murakawa, K. Sugimoto, R. Yasuda, M. Matsubayashi	179
2-4	<b>Development of Visualization and Measurement Method using Neutron Radiography for Thermal Hydraulics Phenomena in Energy Equipment</b> N. Takenaka, H. Asano, H. Murakawa, K. Sugimoto, K. Mochiki	180
2-5	<b>Development of High Performance Imaging System for Neutron Image Intensifier</b> K. Mochiki, Y. Wada, M. Okazaki, Y. Otsuka	187

No.	「 Title 」	Page
<i>Prompt Gamma-ray Analyses</i>		
3-1	<b>A Study on Improving the Linearity of Flash ADCs Using Neutron-capture Prompt Gamma Rays</b> K. Furutaka, A. Kimura	193
3-2	<b>Development of a New Method to Identify Nuclear Levels on Neutron Capture Reactions</b> T. Kin, K. Hara, M. Oshima	194
3-3	<b>Neutron Flux Correction for Standard Rice Sample Measurement in MPGA</b> Y. Toh, Y. Murakami, M. Oshima, M. Koizumi	195
3-4	<b>Multiple prompt <math>\gamma</math>-ray measurements of the <math>^{74}\text{Ge}(n, \gamma)^{75}\text{Ge}</math> reaction</b> K. Y. Hara, T. Kin, M. Oshima	196
3-5	<b>Neutron-induced prompt gamma-ray analysis of solid environmental samples and geochemical samples (V)</b> M. Matsuo, A. Kuno, K. Shouzugawa, A. Hasegawa, D. Moromachi, A. Takahashi, S. Yamanoi N. Hara, M. Fujii	197
3-6	<b>Prompt gamma-ray analysis of meteorite samples</b> M. Ebihara	202
3-7	<b>Prompt <math>\gamma</math>-ray analysis for igneous and sedimentary rock samples.</b> T. Fukuoka, H. Shinjo, T. Shindo, K. Aoki, H. Kusuno, A. Miura, Y. Egawa, M. Seki	206
3-8	<b>Prompt Gamma-ray Analysis of Limestone for the Initial Application of In-situ-produced Cosmogenic <math>^{36}\text{Cl}</math> in Calcite for Quantifying Earth Surface Processes</b> K. Sueki, Y. Matsushi, K. Sasa	210
3-9	<b>Compositions of Southwestern Japan arc magmas and characterization of subduction components</b> T. Hasenaka, M. Miyoshi, M. Shimono, Y. Sekiguchi, N. Hori, T. Tamura, S. Ariga, Y. Ueda	214

No.	「 Title 」	Page
<i>Neutron Activation Analyses</i>		
4-1	<b>Studies on Cosmo-geochemical materials by neutron activation analysis (II)</b> T. Fukuoka, Y. Saito, M. Ishimoto, H. Kusuno, T. Shindo, A. Miura, Y. Sugiuchi, K. Aoki Y. Shimada, T. Uno, Y. Tazawa	223
4-2	<b>Determination of <math>^{53}\text{Mn}</math> in Meteorites by Neutron Activation Analysis (II)</b> Y. Oura	229
4-3	<b>Geoenvironmental assessment using INAA(IV) —Accurate analysis of platinum group elements and rhenium in geological samples by isotope diluted NAA—</b> M. Takeda, T. Tanaka, M. Minami, Y. Asahara, K. Suzuki, K. Hayashi, H. Tanaka	233
4-4	<b>Quantitative analysis of trace metals in marine bacteria</b> H. Minowa	248
4-5	<b>Determination of elements of agricultural crop and soil</b> T. Nakanishi	252

4-6	<b>INAA analysis of hair samples</b> K. Toyoda, H. Kawamura, A. Rahayu	256
4-7	<b>Distribution and Accumulation Characteristics of Extractable Organic Halogens (EOX) in Organs and Tissues of Great Cormorant</b> M. Kawano, M. Matsuda	260
4-8	<b>Analysis of QTL related to trace elements accumulation in seeds of Lotus japonicus</b> J. Furukawa	264
4-9	<b>An analytical study on biohazardous trace metals in Diesel Exhaust Particles (DEP)</b> S. Kasahara, Y. Noya, K. Seki, Y. Kuge	268
4-10	<b>NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF ARSENIC CONTENTS IN SOILS OF THE GANGES RIVER BASIN</b> K. Tanabe	270

No.	「 Title 」	Page
<i>Production of Radio Isotopes</i>		
5-1	<sup>197</sup> Au Mössbauer study of Au nano-clusters (2) Y. Kobayashi, Y. Honma	277

No.	「 Title 」	Page
<i>Others</i>		
6-1	<b>Observation of boron in various steel materials by <math>\alpha</math>-particle track etching method</b> K. Asakura, T. Koseki	283

This is a blank page.

**1. 中性子散乱 1)構造・励磁**

**1. Neutron Scattering 1) Structure · Excitation**

This is a blank page.

1-1-1

Diffuse Scattering from Lithium Ion Conductors  $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ Y. Fujita, H. Takahashi, T. Sakuma<sup>1</sup> and N. Igawa<sup>2</sup>*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, Hitachi, Ibaraki 316-8511*<sup>1</sup>*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, Mito, Ibaraki 310-8512*<sup>2</sup>*Quantum Beam Science Directorate, JAEA, Tokai, Ibaraki 319-1195*

$\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  is an inorganic compound that has a so-called NASICON-type structure and indicates high  $\text{Li}^+$  ion conduction. The substitution of  $\text{Ge}^{4+}$  ions by  $\text{Al}^{3+}$  ion makes the conductivity enhancement<sup>1)</sup>. The chemical formula for Al-substituted compound is expressed such as  $\text{Li}_{1.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Al}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ , which is abbreviated as LGA5. The crystal structures of Al-free LGA0 and LGA5 are identical and the space group is R-3c. The purpose of the present study is to elucidate the structural feature of LGA5 having enhanced ionic conduction. In the present study, neutron diffraction experiments were performed for LGA0 and LGA5 at 10 and 300K by HRPD installed at JRR-3M. Diffuse scattering patterns from LGA0 at 10 and 295K are shown in Fig. 1 (A). The profile and temperature dependence of diffuse scattering is well described by thermal diffuse scattering of Li-O, P-O and Ge-O correlations as shown by the solid curves<sup>2)</sup>. On the other hand, the diffuse scattering intensity from LGA5 is rather strong and less temperature dependent compared to that of

LGA0 as shown in Fig. 1 (B). Moreover the diffuse scattering profile could not be fully reproduced only by the thermal diffuse scattering terms. Some disagreements between the experimental diffuse scattering and the calculated one would arise from the static disorder of  $\text{Li}^+$  ions. Main part of the disagreements correspond to the diffuse oscillation having correlation length of  $2.7\text{\AA}$ . Rietveld and MEM analyses for LGA5 indicate that the  $\text{Li}^+$  ions distribute the stable 6b site, 36f site and around 18e site, although the  $\text{Li}^+$  ions exclusively occupy 6b site in LGA0. It is considered that the statistical distribution of  $\text{Li}^+$  ions in several sites is responsible to the temperature-insensitive diffuse scattering in LGA5.

## References

- 1) S. Li, J. Cai and Z. Lin : "Solid State Ionics", 28-30, 1265 (1988).
- 2) T. Sakuma, Y. Nakamura, A. Murakami, H. Takahashi and Y. Ishii : "High Temp. Mater. Proc.", 18, 41 (1999).

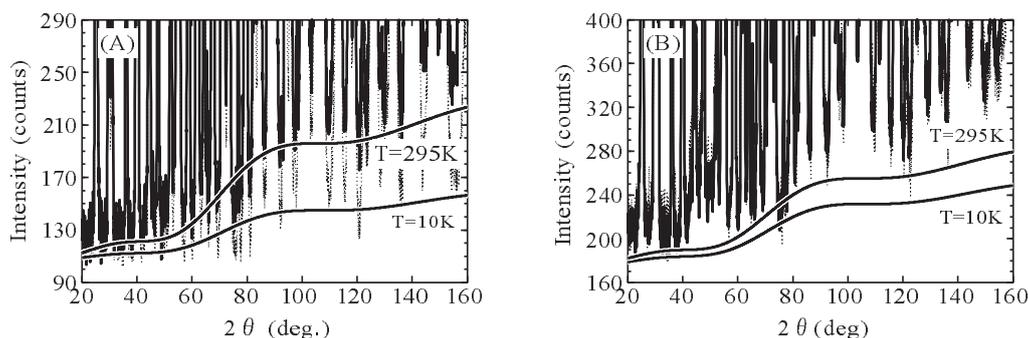


Figure 1: Diffuse scattering profiles from neutron diffraction at 10 and 295K. Solid lines are fitting curves by the thermal diffuse scattering terms from Li-O, P-O and Ge-O correlations. (A) and (B) are LGA0 and LGA5, respectively.

---

原子炉 : JRR-3    装置 : HRPD(1G)    分野 : 中性子散乱 (構造)

1-1-2

Structure and Properties of Ferroelectric Water Ice

H. Fukazawa<sup>1</sup>, M. Arakawa<sup>1,2</sup> and H. Kagi<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Quantum Beam Science Directorate, JAEA, Tokai, Ibaraki 319-1195

<sup>2</sup>Graduate School of Science, The University of Tokyo, Tokyo 113-0033

Whether or not ice exists as ice XI anywhere in the universe is a question that has attracted interest in astrophysics and physical chemistry because of its ferroelectric nature. Long-range electrostatic forces caused by this ferroelectricity might be an important factor in planet formation [1-11]. The existence of ice XI on Pluto and Charon and the formation of ice XI in space have been predicted. Our neutron diffraction study provides firm evidence that hydrogen with a positive charge is aligned along the c-axis and ice XI becomes ferroelectric (Fig. 1(a)). However, clear evidence of the existence of ferroelectric ice in the universe has not been obtained.

From neutron diffraction and scattering measurements, we have studied ice with impurities, such as potassium, sodium and lithium, that acted as a catalyst. We found that the doped ice that has once been converted to ice XI is a stronger ferroelectric ice than that has never been converted. We also observed the existence of the ferroelectric ice under high-pressure and its formation from compressed amorphous ice. The results suggest that a cool icy body in space has a thick layer of ferroelectric ice (Fig. 2(b)). Furthermore, we investigated spectral and vibrational properties of ferroelectric ice investigated by inelastic neutron scattering and infrared absorption measurements. Because the spectral properties of ferroelectric ice are clearly different from those of ordinary ice, the distinct ferroelectric ice in the universe is detectable using infrared telescopes.

References

- 1) H. Fukazawa, et al. :“Astrophys. J. Lett.”, 652, pp. L57-L60 (2006).
- 2) H. Fukazawa, et al. :“Physica B”, 385-386, pp. 113-115 (2006).
- 3) H. Fukazawa :“JAEA RD Review”, p. 43 (2007).
- 4) H. Fukazawa :“Planetary People”, 16, pp. 7-12

- (2007).
- 5) H. Fukazawa :“Hamon (The Japanese Society for Nuetron Science)”, 18, pp. 97-102 (2007).
- 6) H. Fukazawa :“Low Temperature Science”, 66, pp. 159-167 (2008).
- 7) H. Fukazawa :“J. Crystallog. Soc. Jpn.”, 51, pp. 84-85 (2009).
- 8) H. Fukazawa et al. :“Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A”, 600, pp. 279-281 (2009).
- 9) M. Arakawa, et al. :“Astrophys. J. Suppl. Ser.”, 184, pp. 361-365 (2009).
- 10) M. Arakawa, et al. :“J. Mol. Struct.”, 972, pp. 111-114 (2010).
- 11) M. Fukazawa :“Radioisotopes”, 59, pp. 239-247 (2010).

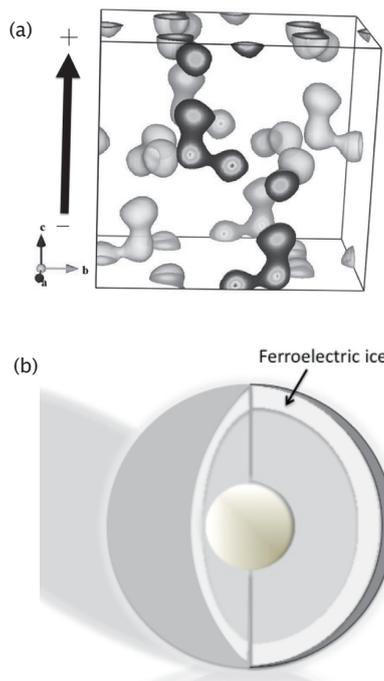


Figure 1: (a)Structure of ferroelectric ice XI. Scattering length density map of ice XI with hydrogen-ordered arrangement; obtained from the maximum entropy analysis for neutron powder diffraction. (b)Existence of thick ferroelectric ice in cool icy body.

## 1-1-3

## Investigation of coupling between pseudo-spin and phonon in relaxor PMN34%PT

M. Matsuura and K. Hirota  
 Department of Earth and Space Science, Faculty of Science, Osaka University, Toyonaka,  
 560-0043.

Relaxor ferroelectrics gain much attention due to their extreme piezoelectric responses over a wide temperature range. It is widely believed that polar nanoregion (PNR), a local nanometer-sized region with ferroelectric polarization and atomic shift, plays an important role in the relaxor behavior. PMN- $x$ PT system is a solid solution of typical relaxor  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) and normal ferroelectric  $\text{PbTiO}_3$  (PT). With increasing  $x$ , PMN- $x$ PT system change its dielectric response from relaxor to normal ferroelectric. Last year, we have found the dipole motions in PNR couple with phonon modes in the relaxor PMN-30%PT, which is explained by pseudospin-phonon coupled model.[1] To study the change of pseudo-spin phonon coupling towards normal ferroelectric, we explored the phonon spectrum in PMN-34%PT. Neutron scattering experiments were performed on the triple-axis spectrometer HER and PONTA installed at the JRR-3 of JAEA.

Figures 1 show the contour map of the phonon scattering intensity at  $(1+q, 1-q, 0)$  measured at  $T = 400$  K. For (a) PMN-30%PT, the transverse acoustic (TA) mode below 2 meV is heavily overdamped, while the TA mode above 2 meV is underdamped. For (b) PMN-34%PT, the upper energy of the damped TA mode increases to 4 meV. From the pseudospin-phonon coupled model, a damping of phonon modes is associated with a coupling between phonon modes and pseudospin flipping motion. The increase of the damping energy region with increasing PT-ratio suggests that the pseudospin flipping becomes fast towards normal ferroelectric.

#### References

- [1] Y. Yamada *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn, **36** 641 (1974).

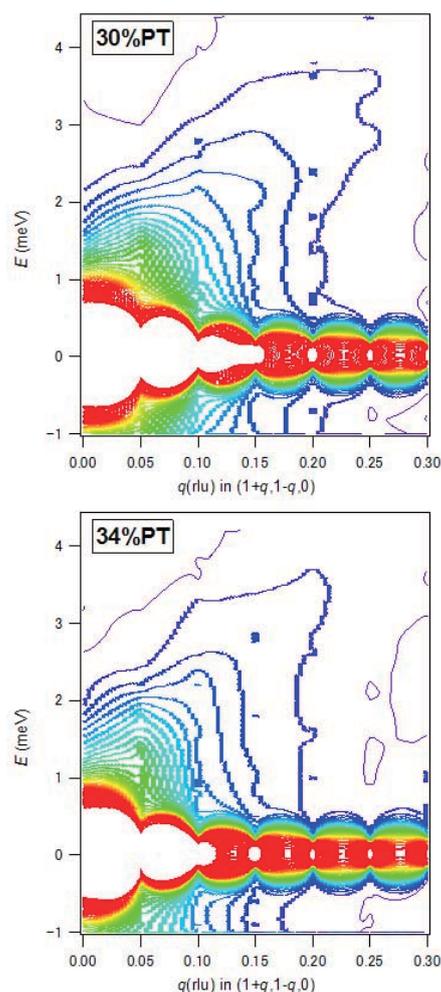


Fig. 1. Intensity contour map of the phonon scattering intensity at  $(1+q, 1-q, 0)$  as a function of  $q$  and energy measured at  $T = 400$  K.

1-1-4

## Phase Transition Mechanism of KDP Investigated by Structure Refinement

H. Mashiyama<sup>A</sup>, T. Miyoshi<sup>A</sup>, T. Asahi<sup>A</sup>, H. Kimura<sup>B</sup>, Y. Noda<sup>B</sup><sup>A</sup>*Fac. Sci., Yamaguchi Univ.*, <sup>B</sup>*IMRAM, Tohoku Univ.*

In the room temperature phase of KDP (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), a proton occupies two sites disorderly. Below  $T_c = 123$  K, the proton is localized near one of the oxygen atoms, and a spontaneous polarization appears along the  $c$ -axis; perpendicular to the proton ordering. If protons are replaced by deuterons, the transition temperature elevates about 90 K, which is a well known isotope effect of this crystal. In order to understand the relation between the proton ordering and ferroelectricity, we have refined the crystal structure by the use of neutron diffraction intensity from the single crystal mounted on FONDER (T2-2).

Figure (a) displays the atomic displacement through the phase transition. Correlated with the proton ordering below  $T_c$ , P and K ions shift along the  $c$ -axis, while O atoms remain almost the same positions. This means that the O-P bond length and the O-P-O bond angle of a PO<sub>4</sub> tetrahedron change about 0.03 Å and 5°, respectively, below  $T_c$ , with accompanying the translation of K. Such displacements of P and K induce the spontaneous polarization along the  $c$ -axis.

Although the atomic displacements are rather large at  $T_c$ , the thermal vibration amplitudes change continuously through  $T_c$  as shown in Fig.(b). Here the split atom method is applied for H atoms above  $T_c$ . The broken lines are referred to Nelmes *et al* [J. Phys. C: 15 (1982) 59].

We note that the atomic displacements of K and P are smaller than the thermal parameters,  $\sqrt{U_{33}}$ , which suggests that all the heavy atoms vibrate within single minimum potentials except for protons (deuterons). On the other hand, hydrogen atoms are successfully represented by the double peaked distribution (split atoms) in accordance with the disordered picture of hydrogen.

It is well known that the crystal is piezoelectric and the elastic constant softens completely, while the dielectric constant becomes large but remain finite at  $T_c$ . Considering all the above facts together, we consider that proton ordering distorts the PO<sub>4</sub> tetrahedron, i.e. stabilizes a H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> molecular; which induces the elastic deformation of the unit cell, as well as the appearance of the spontaneous polarization. This picture of structural transitions is neither a pure order-disorder nor a displacive type, but so to say a chemical instability type.

1-1-5

Oxygen defect structure of oxygen ionic and electronic mixed conductive oxides at high temperatures

Kagomiya I, Kinoshita T., Kakimoto K. and Ohsato H.  
*Nagoya Institute of Technology*

Single crystals of SrFeO<sub>3-d</sub> were prepared to use for neutron diffraction analysis. The crystal structure parameter was refined as Cmmm. It was found that the isotropic temperature factors U<sub>iso</sub> of Sr(1) and the O(2) were relatively larger compared to the general case, suggesting that ion vibration of the Sr(1) and the O(2) ions is much active. It is considerable that a facile transportation path for O<sup>2-</sup> ions are on the a-c plane, because both Sr(1) and O(2) ions are located in the a-c plane.

1-1-6

Oxygen defect structure of oxygen ionic and electronic mixed conductive oxides at high temperatures

Kagomiya I, Kinoshita T., Kakimoto K. and Ohsato H.  
*Nagoya Institute of Technology*

Single crystals of SrFeO<sub>3-d</sub> were prepared to use for neutron diffraction analysis. The crystal structure parameter was refined as Cmmm. It was found that the isotropic temperature factors U<sub>iso</sub> of Sr(1) and the O(2) were relatively larger compared to the general case, suggesting that ion vibration of the Sr(1) and the O(2) ions is much active. It is considerable that a facile transportation path for O<sup>2-</sup> ions are on the a-c plane, because both Sr(1) and O(2) ions are located in the a-c plane.

1-1-7

Oxygen defect structure of oxygen ionic and electronic mixed conductive oxides at high temperatures

Kagomiya I, Kinoshita T., Kakimoto K. and Ohsato H.  
*Nagoya Institute of Technology*

Single crystals of SrFeO<sub>3-d</sub> were prepared to use for neutron diffraction analysis. The crystal structure parameter was refined as Cmmm. It was found that the isotropic temperature factors U<sub>iso</sub> of Sr(1) and the O(2) were relatively larger compared to the general case, suggesting that ion vibration of the Sr(1) and the O(2) ions is much active. It is considerable that a facile transportation path for O<sup>2-</sup> ions are on the a-c plane, because both Sr(1) and O(2) ions are located in the a-c plane.

1-1-8

Oxygen defect structure of oxygen ionic and electronic mixed conductive oxides at high temperatures

Kagomiya I, Kinoshita T., Kakimoto K. and Ohsato H.  
*Nagoya Institute of Technology*

Single crystals of SrFeO<sub>3-d</sub> were prepared to use for neutron diffraction analysis. The crystal structure parameter was refined as Cmmm. It was found that the isotropic temperature factors U<sub>iso</sub> of Sr(1) and the O(2) were relatively larger compared to the general case, suggesting that ion vibration of the Sr(1) and the O(2) ions is much active. It is considerable that a facile transportation path for O<sup>2-</sup> ions are on the a-c plane, because both Sr(1) and O(2) ions are located in the a-c plane.

1-1-9

Oxygen defect structure of oxygen ionic and electronic mixed conductive oxides at high temperatures

Kagomiya I, Kinoshita T., Kakimoto K. and Ohsato H.  
*Nagoya Institute of Technology*

This study tries to investigate the facile transportation paths for O<sup>2-</sup> ions. We propose that the information leads to a precept to improve oxygen permeation by controlling the O<sup>2-</sup> transportation path. With a first step of this study, we prepared single crystal of SrFeO<sub>3-d</sub> and then investigated the crystal structure as well as oxygen vacancies structure at 500 K. Based on the analyzed structures, we discussed facile transportation paths for O<sup>2-</sup> ions in SrFeO<sub>3-d</sub>.

The crystal structure parameter at 500 K was refined as Cmmm, which is same as the structure at r.t.

1-1-10

Neutron Diffraction Study of  $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ E. Magome<sup>1</sup>, M. Machida<sup>2</sup>, R. Kiyonagi<sup>3</sup>, H. Kimura<sup>3</sup> and Y. Noda<sup>3</sup><sup>1</sup> *Kyushu Synchrotron Light Research Center, Tosu, Saga, 841-0005*<sup>2</sup> *Department of Physics, Kyushu University, Higashi-ku, Fukuoka, 812-8581*<sup>3</sup> *Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai, 980-8577*

Potassium trihydrogen selenite,  $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$  (abbreviated to KTS) undergoes a second-order phase transition from a paraelastic phase with space group Pbcn to a ferroelastic phase with space group  $\text{P}2_1/\text{b}$  at  $T_C = 212$  K.[1] The ferroelastic phase transition at  $T_C$  shows a relatively large isotope effect by deuteration with  $\Delta T_C \simeq 75$  K.[2] In order to elucidate the isotope effect appeared in the structure of hydrogen bonds, we have performed detailed structure analyses of KTS in paraelastic phase.

Neutron diffraction measurements were made on a four-circle diffractometer FONDER at JRR3M reactor in JARERI, Tokai. Neutrons monochromized by a Ge(311) monochromator were used, where wavelength is 1.239 Å. Diffraction data up to  $2\theta \leq 156^\circ$  were collected at  $T = 227$  K in paraelastic phase. Independent 654 reflections with  $|F_O| \geq 3\sigma(|F_O|)$  were used for the structure refinements. Atomic parameters were refined by least-squared calculations assuming an anisotropic secondary extinction effect. Nuclear density was estimated by PRIMA.[3] The lattice parameters are  $a = 16.129(5)$  Å,  $b = 6.230(5)$  Å,  $c = 6.292(2)$  Å at  $T = 227$  K.

Figure 1(a) shows the crystal structure determined in paraelastic phase. The hydrogen bond chains are formed along the  $c$ -axis by mutually linking  $\text{SeO}_3$  tetrahedra through the hydrogen bonds with H1. Moreover, the chains are interconnected by the hydrogen bonds with H2 disordered over two sites. The O-H1-O and O-H2-O hydrogen bond distances are 2.601(2) Å and 2.550(2) Å, respectively. Figure 1(b) shows the nuclear density distribution for

H2 derived by the MEM analysis. Nuclear density map clearly indicates doubly peaked distributions elongated along the hydrogen bond direction. The isotope effect is discussed in the two-dimensional potential model on the basis of the nuclear density distribution for the proton.

## References

- [1] L. A. Shuvalov *et al.*:Sov. Phys. Crystallogr. **12** (1967) 315.
- [2] Y. Makita *et al.*:J. Phys. Soc. Jpn. **44** (1978) 225.
- [3] F. Izumi and R. A. Dilanian:Transworld Research Network, Trivandrum **3** (2002) 699.

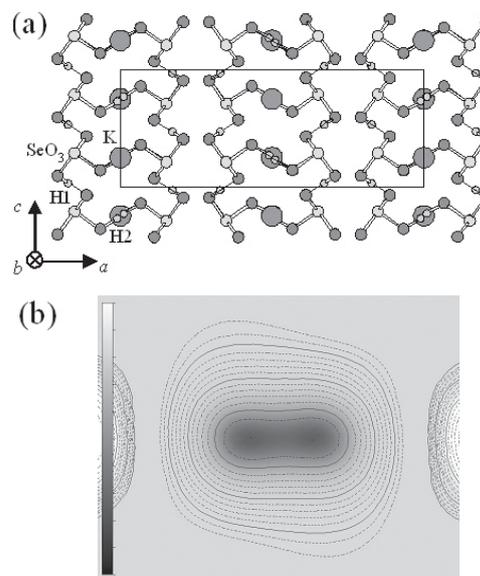


Fig. 1. (a) Crystal structure of  $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$  in paraelastic phase. (b) Nuclear density distribution for  $\text{H}2^+$  derived by the MEM analysis.

## 1-1-11

## Oxide and nitride ion distribution effect in crystal structure of new oxynitride superconductor

S. Kikkawa(1), Y. Masubuchi(1), T. Motohashi(1), M. Wakeshima(2), and Y. Oohashi(1)  
 (1) Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, 060-8628, Japan and (2)  
 Graduate School of Science, Hokkaido University, Sapporo, 060-0810, Japan

Oxynitrides are new materials having interesting chemical and physical properties, because they have characteristic between oxides and nitrides. Unexpected electronic/optical properties are appearing due to a variation in cation-anion covalency in coexistence of oxide and nitride ions. Recently, our research group have reported that Nb-Al oxynitride having the rock salt type crystal lattice showed superconductivity with  $T_c = 15$  K [1]. After annealing at 1100 °C in evacuated sealed tube, its rock salt crystal improved the crystallinity and its superconducting volume fraction increased above 30%. In this study, we investigated the crystal structure and oxide/nitride ionic distribution in the Nb-Al oxynitrides before and after thermal annealing.

Nb-Al oxynitride was prepared by a gel nitridation method [1]. As nitrated powder was post annealed at 1500 °C for 3 h in 0.5 MPa of nitrogen atmosphere. Neutron diffraction measurements at room temperature were carried out with the diffractometer HERMES installed at the JRR-3M reactor in Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Japan. Program RIETAN-2000 [2] was used for the structure refinement.

The observed, calculated and difference neutron diffraction profiles for the post annealed Nb-Al oxynitride having the starting composition of Nb:Al = 0.75:0.25 are shown in Fig. 1. Small amount of impurities was observed in the diffraction profile. The structure refinement and oxygen/nitrogen analysis showed the composition of the rock salt type Nb-Al oxynitride in the post-annealed products was refined to be  $(\text{Nb}_{0.89}(1)\text{Al}_{0.11}(1))(\text{O}_{0.16}(1)\text{N}_{0.84}(1))$  independent of their starting compositions. Cation sites were randomly occupied by

both Nb and Al. Both oxide and nitride ions were also randomly distributed on anion sites in the oxynitride. Recently we have obtained single phase of Nb-Al oxynitride at Nb:Al = 0.89:0.11 and its showed  $T_c = 17$  K and 91% of superconducting volume fraction after its thermal annealing.

## References

- [1] S. Yamamoto, et al., *J. Alloys Compd.*, 482 (2009) 160-163.  
 [2] F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci., Forum*, 198 (2000) 321-324.

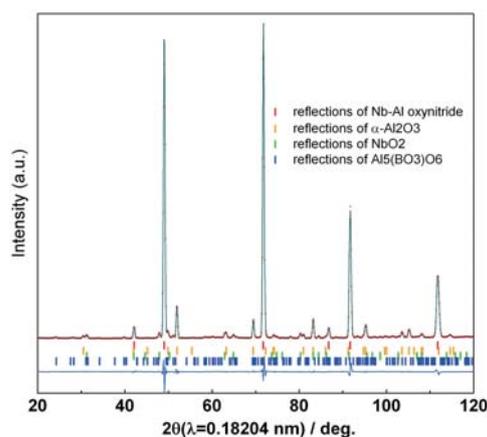


Fig. 1. Neutron diffraction profiles for the post annealed Nb-Al oxynitride at Nb:Al = 0.75:0.25.

1-1-12

## Structure and phase transitions in a lead-based inorganic-organic perovskites C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NH<sub>2</sub>PbI<sub>3</sub>

Miwako Takahashi(A), Takuro Kawasaki(A), Munehiko Nakatsuma(A) and Yukio Noda(B)

(A)IMS., Univ. of Tsukuba, (B)IMRAM, Tohoku Univ.

Structural phase transitions have been studied for a lead-based inorganic-organic perovskites C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NH<sub>2</sub>PbI<sub>3</sub>. The structure undergoes temperature-induced successive phase transitions: phase I at room temperature, phase II for 255.5K to 284.5K, phase III for 250K to 255.5K and phase IV below 250K. From the single crystal diffraction measurements at FONDER, Bragg peak splitting was observed at phase II. The angle of splitting increases gradually with decreasing temperature, while the integrated intensity being almost constant (Fig. 1(a)). The result indicates that the structure changes from orthorhombic at phase I to monoclinic at phase II. Superlattice reflections appear below the transition temperature from phase I to II. The intensity increases with decreasing temperature (fig. 1(b), red circles). At phase III, peaks appear at which reflections are forbidden for C2221 (fig.1(b), blue circles). The results are interpreted as that the structure changes from C2221 (Phase I) to P21 with keeping the same volume of unit cell (phase II), and to P21 with enlarging the volume twice (phase III).

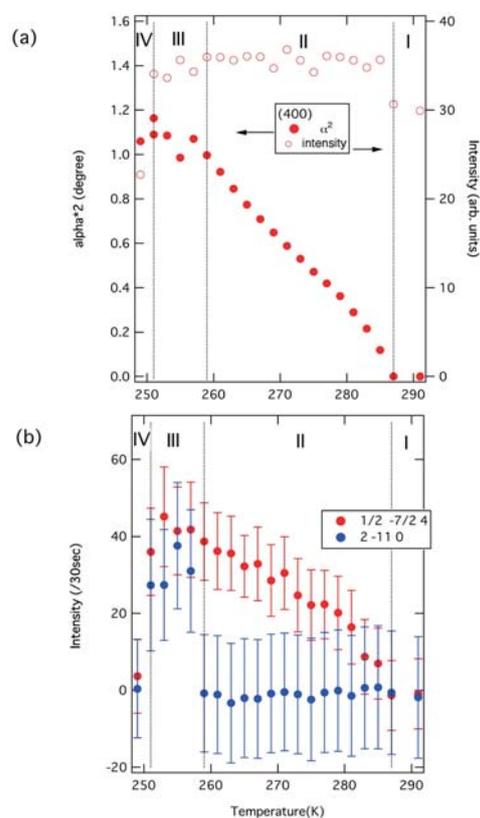


Fig. 1. Temperature dependences of intensity and angle splitting for (400) fundamental peak (a) and for (1/2 -7/2 4) and (2 -11 0) superlattice peaks (b).

1-1-13

## Atomic and magnetic structures in Pt-3.6 at.% Mn alloy

M. Takahashi(A), K. Ohshima(A), H. Kato(A) and Y. Noda(B)

(A)IMS., Univ. of Tsukuba, (B)IMRAM, Tohoku Univ.

Atomic and magnetic structures are studied for Pt-13.6 at.%Mn alloy. Pt-rich Pt-Mn alloys have two atomic ordered phases of Cu<sub>3</sub>Au-type (high temperature phase) and ABC6-type (low-temperature phase) below order-disorder transition temperature from fcc disordered phase. Analyzing ratios of Bragg intensities at Gamma points, X-points and L-points of fcc fundamental lattice, it is found that the ABC6-type ordered structure is formed in the alloy with the order parameters S1 and S2 being 0.99 and 0.68, respectively (Fig. 1(a)). Incommensurate magnetic peaks are observed at around  $(x \ 1+x \ 1/2)$  and its equivalent points of fcc fundamental lattice with  $x=0.7$ . The magnetic intensities increases gradually below 30K (Fig.1(b)) which is higher than spin-glass transition temperature  $T_G=17$ K determined by magnetic susceptibility for the alloy. The wave vector of the incommensurate magnetic structure  $x$  increases with increasing Mn concentration (Fig.1(c)), indicating that its origin is Fermi-surface nesting effect .

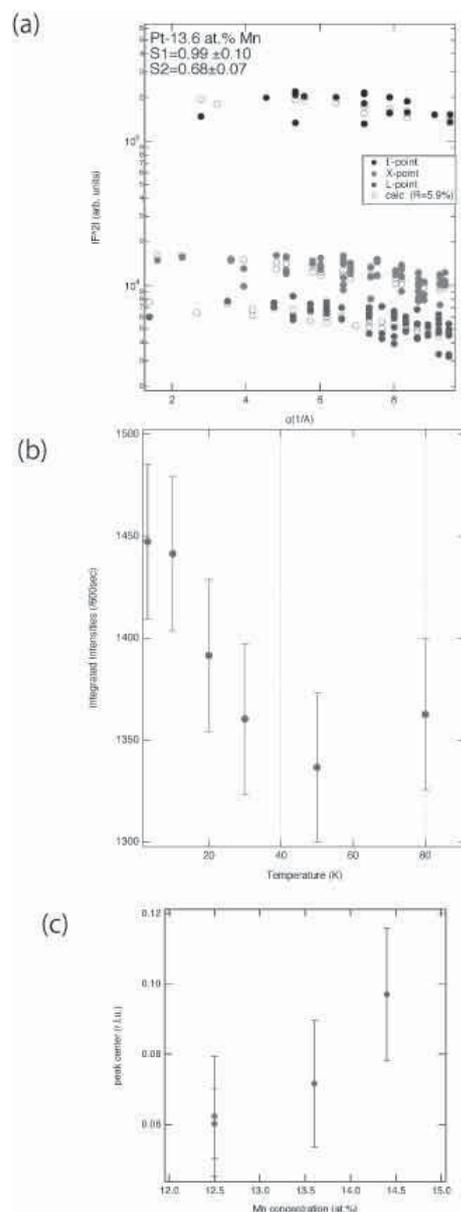


Fig. 1. (a)Integrated Bragg intensities at fundamental, X- and L-points. (b)Temperature dependence of the integrated intensities of incommensurate magnetic scattering. (c)Concentration dependence of incommensurate wave vector of the magnetic structure.

1-1-14

Nuclear diffuse scattering in triangular lattice system LuFeCoO<sub>4</sub> with relaxor-like behavior

Minoru Soda<sup>1</sup>, Takuya Aoyama<sup>2</sup>, Yusuke Wakabayashi<sup>1</sup>, and Kazuma Hirota<sup>2</sup>  
<sup>1</sup> Division of Material Physics, Graduate School of Engineering Science, Osaka University,  
 Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan <sup>2</sup> Department of Earth and Space Science, Graduate School  
 of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan

In relaxor systems, temperature dependence of the dielectric permittivity shows a broad maximum and a frequency-dependence. [1] Since the relaxors have a high dielectric constant around room temperature, they are industrially important. To explain physical behaviors of relaxors, Burns proposed the ideas that randomly oriented, very local polar regions start to appear from high temperature. [2] This "Polar Nano Region" (PNR) is said to be the most important concept to understand the origin of the relaxor properties.

As a new example of such relaxor systems, we have studied the triangular lattice system LuFeMO<sub>4</sub> (M=Cu, Mg, and Co). For LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a ferroelectricity induced by a charge order has been observed. LuFeMO<sub>4</sub>, in which M is randomly substituted at the Fe site, shows the relaxor-like behavior in the dielectric constant. [3] Relaxor-like dielectric property has hardly ever been reported in a triangular lattice system. In this study, we use a neutron scattering technique to examine the origins of the relaxor-like behavior in LuFeCoO<sub>4</sub>.

At T=300 K, we have observed the anisotropic nuclear diffuse scattering around the Bragg reflection. Figure 1 shows a contour plot of the intensity distribution around the Q-point (1,1,0) for the scattering plane (hhl). Here, we use the hexagonal unit cell. This diffuse scattering is similar to the well-known butterfly pattern reported in PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> (PMN), where the diffuse scattering intensity extends along the [110] and [1-10] directions of the cubic symmetry. [4] However, the direction of the diffuse scattering in LuFeCoO<sub>4</sub> is not easy. Furthermore, the T-dependence of the intensity of the

anisotropic diffuse scattering along [110] is different from that along [001] although the intensities along both directions decrease with increasing T. Since the T-dependence of the dielectric constant along c-axis is also different from that along c-plane, it is expected that the anisotropic diffuse scattering has the relation with the relaxor-like behavior.

- [1] A. A. Bokov, and Z.-G. Ye, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 31.  
 [2] G. Burns, and F. H. Dacol, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 2527.  
 [3] Y. Matsuo et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 8464.  
 [4] M. Matsuura et al., *Phys. Rev. B* 74 (2006) 144107.

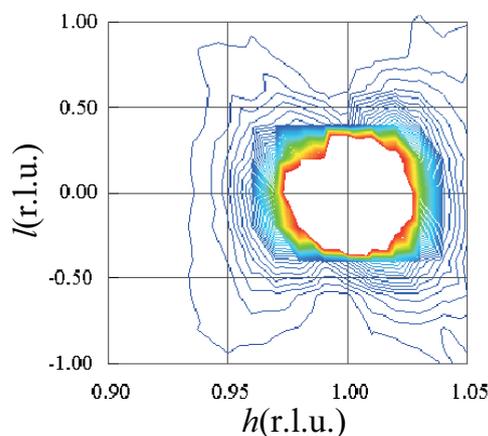


Fig. 1. Fig. 1 Contour plot measured around the Q-point (1,1,0) at 300 K for the scattering plane (hhl).

1-1-15

Crystal Structure Analysis of Ruddlesden-Popper Type  $\text{Sr}_3\text{Ti}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_7$ 

Kazuki Omoto <sup>†</sup>, Hiroki Yamada <sup>†</sup>, Nuansaeng Sirikanda <sup>‡</sup>, Tatsumi Ishihara <sup>‡</sup>,  
Masatomo Yashima <sup>†</sup>

<sup>†</sup> Department of Material Science and Engineering, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta-cho 4259, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-8502, Japan and <sup>‡</sup> Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Motoooka 744, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan.

Ruddlesden-Popper type oxide  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  series have been investigated due to their high oxygen permeation rates. In particular, the doping of Co atoms into  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  was highly effective for increasing the oxygen permeation rate of  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  [1]. In the present work, we have investigated the crystal structure of  $\text{Sr}_3\text{Ti}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_7$  with neutron powder diffraction.

$\text{Sr}_3\text{Ti}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_7$  material was prepared by solid-state reactions.  $\text{Sr}_3\text{Ti}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_7$  was prepared with stoichiometric mixtures of the  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CoO}$ , which were mixed with ethanol in an agate pot and calcined at 1273 K for 6 h in air. The calcined powder was then milled again. After a cold isostatic pressing at 160 kPa, the disk was sintered in air at 1573-1873 K for 6 h. The phase purity of  $\text{Sr}_3\text{Ti}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_7$  was confirmed by X-ray diffraction measurements.

We performed neutron powder diffraction experiments at 25.5 degrees C on the Kinken powder diffractometer for high efficiency and high resolution measurements, HERMES, of Institute for Materials Research, Tohoku University, installed at the JRR-3M reactor in Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Tokai [2].

Neutrons with a wavelength of 1.8204 angstrom were obtained by the 331 reflection of the Ge monochromator and 12-blank-sample-22 collimation.

Figure 1 shows the Rietveld pattern of  $\text{Sr}_3\text{Ti}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_7$  at 25.5 degrees C. The reliability factors were  $R_{wp}=7.72\%$ ,  $R_B=5.10\%$ , and  $R_F=1.60\%$ . Lattice parameters were  $a=3.89345(2)$ ,  $b=3.8935(2)$ , and  $c=20.329(1)$  angstrom.

## Reference

- [1] N. Sirikanda, H. Matsumoto, T. Ishihara, Solid State Ionics in press (2010).  
[2] K. Ohoyama, T. Kanouchi, K. Nemoto, M. Ohashi, T. Kajitani and Y. Yamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 37(1998) 3319.

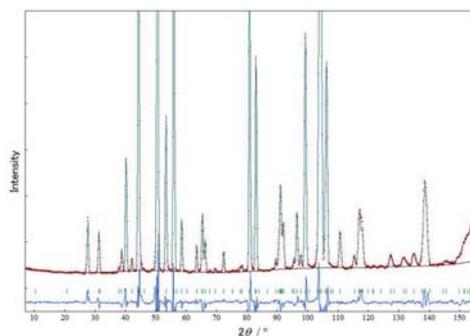


Fig. 1. Neutron diffraction profiles at room temperature for  $\text{Sr}_3\text{Ti}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_7$

1-1-16

## Crystal Structure of Exhaust Gas Catalyst Ceria-Zirconia Nanoparticles Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>

Daisuke Sato, Masatomo Yashima, Takahiro Wakita

*Department of Materials Science and Engineering, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta-cho 4259, Midori-Ku, Yokohama, Kanagawa 226-8502, Japan; Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd., Hirabayashi-Minami 1-6-38, Suminoe-ku, Osaka 559-0025, Japan*

Ceria-zirconia (Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>) catalysts are widely used in the cleaning of exhaust gases from automobiles. The development of improved catalysts requires a better understanding of crystal structure and oxygen-ion diffusion in ceria-zirconia materials. The crystal structures of Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> have extensively been investigated by some techniques. For bulk Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> solid solutions the structural disorder was reported to be an important factor of their high catalytic activity. [1] Nevertheless, the structural disorder in Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> nanoparticles remain poorly understood. The purpose of this work is to study the structural disorder of Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> nanoparticles by the Rietveld analysis of neutron powder diffraction data. Neutron powder diffraction measurements of Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> nanoparticles (0 ≤ x ≤ 1) were performed in air with a 150-detector system, HERMES, installed at the JRR-3M reactor in Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Japan. Neutron with wavelength 1.8204 angstrom was obtained by the 331 reflection of a Ge monochromator. Diffraction data were collected in air at 298 K. The powder diffraction data were analyzed by the Rietveld method with RIETAN-FP [2]. Unit-cell parameters of tetragonal Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> increased with x. The oxygen displacement from the regular 8c position of the cubic fluorite-type structure in tetragonal Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> decreased continuously with x. The isotropic atomic displacement parameter of the oxygen atoms U(O) in Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> increased with an increase of CeO<sub>2</sub> content x in 0.2 ≤ x ≤ 0.5, while the U(O) decreased with x in 0.5 ≤ x ≤ 1.0. Thus, the Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> composition has

the highest U(O) value in the Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> solid solutions (0.2 ≤ x ≤ 1.0), suggesting higher bulk diffusivity of the oxygen ions in Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> compared with those at other compositions. The greater U(O) in Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> is a possible factor of its higher catalytic activity.

### References

- [1] Yashima & Wakita, Appl. Phys. Lett., 94 (2009) 171902
- [2] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenomena. 15-20 (2007) 130.

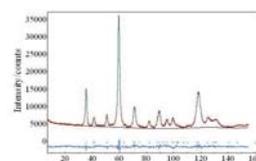


Fig. 1(1).  
Rietveld pattern of  
Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> (298 K)

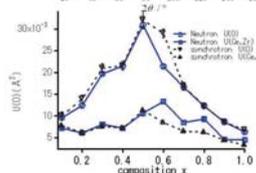


Fig. 1(2).  
Composition  
dependence of atomic  
displacement  
parameters of  
Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 1)

Fig. 1. (1) (2)

1-1-17

Crystal structure analysis of the cubic perovskite-type  $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-d}$ 

Yi-Ching Chen (A), Masatomo Yashima (A), Takashi Ohta (A), Kenji Ohoyama(B)

(A) Department of Materials Science and Engineering, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta-cho 4259-J2-61, Midori-ku, Yokohama-shi, 226-8502, Japan; (B) Institute for Materials Research, Tohoku University, Aoba, Sendai, 980-8577, Japan

The lanthanum barium cobalite,  $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-x}$  is one of mixed oxide-ionic and electronic conducting ceramics and also a candidate of cathode material in solid oxide fuel cells (SOFCs) [1]. Our present study is to investigate the crystal structure and oxygen ions diffusion path of the cubic Pm-3m perovskite-type  $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-x}$  by in situ neutron powder diffraction measurements from 27 to 1250 oC.

$\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-x}$  pellets were prepared by Mitsubishi Materials Co., Tokyo, Japan. All the neutron powder diffraction data of  $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-x}$  were collected in the temperature range from 27 to 1250 oC and in  $2\theta$  range from  $7^\circ$  to  $157^\circ$  in air by a furnace [2] and 150-detector system HERMES [3] with a neutron wavelength of 1.8265(1) angstrom.

Neutron diffraction profiles indicated that  $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-x}$  has a cubic perovskite-type structure in the whole temperature range. The diffraction data were analyzed by a computer program RIETAN-FP [4] based on Rietveld analysis. The refined unit-cell parameters and atomic displacement parameters of  $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-x}$  increased with increasing temperature. The reliability factors and goodness of fit at 1010 oC (Figure) in the Rietveld analysis were  $R_{wp} = 5.14\%$ ,  $RI = 8.77\%$ ,  $RF = 4.95\%$  and  $S = 2.43$ . The unit-cell parameters were  $a = b = c = 4.0182(3)$  angstrom at this temperature. The oxygen atoms showed larger atomic displacement parameters perpendicular to the Co-O bond with larger  $U_{22}(\text{O}) = U_{33}(\text{O}) = 0.0073(1) \text{ nm}^2 > U_{11}(\text{O}) = 0.0042(1) \text{ nm}^2$ . This reveals that the oxygen diffusion path of  $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-x}$  is similar with that for

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-x}$  [5].

- [1] T. Ishihara, S. Fukui, H. Nishiguchi, Y. Takita, Solid State Ionics, 2002, 152-153, 609-613.
- [2] M. Yashima, J. Am. Ceram. Soc., 2002, 85, 2925-2930.
- [3] K. Ohoyama, T. Kanouchi, K. Nemoto, M. Ohashi, T. Kajitani, Y. Yamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, 1998, 37, 3319-3326.
- [4] F. Izumi, K. Momma, Solid State Phenom, 2007, 130, 15-20.
- [5] M. Yashima, T. Tsuji, J. App. Cryst., 2007, 40, 1166-1168.

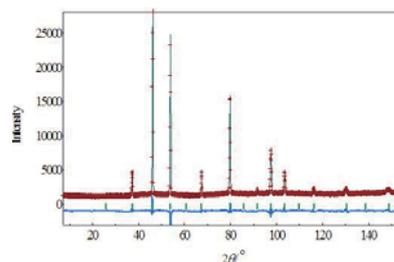


Fig. 1. Rietveld pattern for neutron diffraction data of  $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-x}$  at 1010 oC

1-1-18

Structure analysis of Imma perovskite-type oxynitride LaTiO<sub>2</sub>N

Mio Saito [a], Masatomo Yashima [a], Hiromi Nakano [b], Tsuyoshi Takata [c], Kiyonori Ogisu [c], Kazunari Domen [c]

[a] Department of Materials Science and Engineering, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta-cho 4259-J2-61, Midori-ku, Yokohama-shi, 226-8502, Japan, [b] Cooperative Research Facility Center, Toyohashi University of Technology, Hibarigaoka 1-1, Tempaku, Toyohashi-shi, 441-8580, Japan, [c] Chemical System Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656, Japan

LaTiO<sub>2</sub>N exhibits interesting photocatalytic,[1] optical[1,2] and dielectric[3] properties. The purpose of this work is to examine crystal structure of highly crystalline LaTiO<sub>2</sub>N prepared by a flux method. We report here the first example of Imma perovskite-type oxynitride.

A high-purity and highly-crystalline LaTiO<sub>2</sub>N sample with deep red colour was prepared using a NaCl flux. Neutron powder diffraction data of LaTiO<sub>2</sub>N were measured by the diffractometer HERMES with a 1.84885 angstrom neutron beam. Neutron diffraction data were analyzed by Rietveld analysis. A computer program RIETAN-FP was utilized for the Rietveld analysis.

Rietveld refinements of the neutron diffraction data of LaTiO<sub>2</sub>N at 2.56 oC were performed on the basis of the perovskite-type structure with Imma space-group symmetry. Reliability factors and goodness of fit at 25.6 oC were  $R_{wp} = 5.08\%$ ,  $RI = 4.01\%$ ,  $RF = 2.49\%$  and  $GOF = 1.6994$ . Lattice parameters were  $a = 5.5730(2)$  angstrom,  $b = 7.8708(3)$  angstrom,  $c = 5.6072(2)$  angstrom.

The crystal structure of LaTiO<sub>2</sub>N consisted of Ti(O,N)<sub>6</sub> octahedra and La cations. The tilt system of Imma LaTiO<sub>2</sub>N was a0b-b-. The antiphase tilt angle was estimated to be 10.404(5) degree.

## [References]

- 1 (a) A. Kasahara, K. Nukumizu, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi and K. Domen, J. Phys. Chem. A, 2002, 106, 6750-6753; (b) A. Kasahara, K. Nukumizu, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi and K. Domen, J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 791-797.
- 2 T. Moriga, K. Ikeuchi, R. Mashima, D. Aoki and K.-I. Murai, J. Ceram. Soc. Jpn., 2007, 115, 637-639.
- 3 F. Tessier and R. Marchand, J. Solid State Chem., 2003, 171, 143-151.

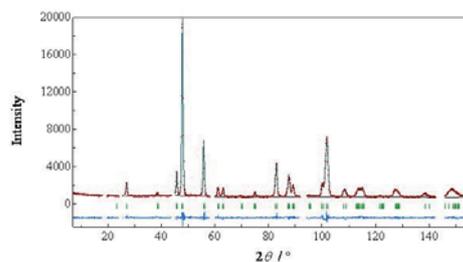


Fig. 1. Rietveld patterns of neutron data of LaTiO<sub>2</sub>N

1-1-19

## Structure Analysis of Hydroxyapatite by Neutron Powder Diffraction

Yukihiko Yonehara(A), Masatomo Yashima(A), Hirotaka Fujimori(B)

(A)Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta-cho 4259, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-8502, Japan (B)Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi Univ, Tokiwadai 2-16-1, Ube, Yamaguchi 755-8611, Japan

Hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) is one of the most interesting materials in current technologies due to its wide possible applications as biomaterials and electrical devices. Its physical and chemical properties relating to such uses strongly depend on the crystal structure. In particular the stability of OH ion in the structure of hydroxyapatite has been suggested to be closely related to decomposition and ionic conductivity of hydroxyapatite. The OH lattice sites have been reported to be the conduction path of hydroxyapatite and to play an important role in the proton conduction. Thus, it is important to study the position of H atoms in the hydroxyapatite. However, information of hydrogen is difficult to be detected by the powder X-ray diffraction (XRD) technique. Here, we report the structure analysis of hydroxyapatite, through a neutron powder diffraction study.

A stoichiometric hydroxyapatite sample with  $\text{Ca}/\text{P}=5/3$  was prepared with a citric acid method. The powders were put into vanadium holder and neutron powder diffraction measurement was performed in air with a 150 detector system, HERMES, installed at the JRR-3M reactor in Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Japan. Neutron with wavelength 1.84491 angstrom was obtained by the 331 reflection of a Ge monochromator. Diffraction data were collected in air at 298.5 K. The experimental data were analyzed by Rietveld method. A computer program RIETAN-FP was utilized for the Rietveld analysis.

Rietveld analysis of hydroxyapatite at 298.5 K was carried out assuming the P21/c space group. As shown in Fig. 1, the calculated intensities agreed well with the observed ones. The reliability factors and

goodness of fit were  $R_{wp} = 5.19\%$ ,  $RI = 1.16\%$ ,  $RF = 0.57\%$  and  $S = 4.31$ . Lattice parameters were  $a = 9.4162(7)$  angstrom,  $b = 6.8789(2)$  angstrom, and  $c = 18.8685(12)$  angstrom. These values are consistent with the literature.

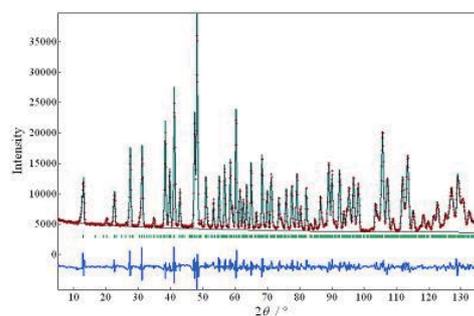


Fig. 1. Neutron powder diffraction patterns of hydroxyapatite at 298.5 K.

1-1-20

Crystal Structure, Diffusion Path and Oxygen Permeability of a Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>-Based Mixed Conductor (Pr<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>(Ni<sub>0.74</sub>Cu<sub>0.21</sub>Ga<sub>0.05</sub>)O<sub>4+δ</sub>

Masatomo Yashima\*, Sirikanda Nuansaeng\*\* and Tatsumi Ishihara\*\*

\*Department of Materials Science and Engineering, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta-cho 4259, Midori-Ku, Yokohama, Kanagawa 226-8502, Japan, \*\*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Motoooka 744, Nishi-Ku, Fukuoka, Fukuoka 819-0395, Japan

We have investigated in situ the crystal structure, oxygen diffusion path, oxygen permeation rate and electrical conductivity of a doped praseodymium nickel oxide, Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>-based mixed conductor, (Pr<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>(Ni<sub>0.74</sub>Cu<sub>0.21</sub>Ga<sub>0.05</sub>)O<sub>4+δ</sub> (PLNCG) in air between 27 and 1015.6 oC. The PLNCG has a tetragonal I4/mmm K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-type structure which consists of (Pr<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)(Ni<sub>0.74</sub>Cu<sub>0.21</sub>Ga<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> perovskite unit and (Pr<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)O rock-salt one in the whole temperature range. Both experimental and theoretical electron density maps indicated two-dimensional networks of (Ni<sub>0.74</sub>Cu<sub>0.21</sub>Ga<sub>0.05</sub>)-O covalent bonds in PLNCG. Highest Occupancy Molecular Orbitals (HOMO) in PLNCG demonstrate that the electron-hole conduction occurs via Ni and Cu atoms in the (Ni<sub>0.74</sub>Cu<sub>0.21</sub>Ga<sub>0.05</sub>)-O layer. Bulk oxygen permeation rate was large (137 micro mol cm<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> at 1000 oC) and its activation energy was low (51 kJ mol<sup>-1</sup> at 950 oC). Rietveld, maximum-entropy method (MEM) and MEM-based pattern fitting analyses of neutron and synchrotron diffraction data indicate a large anisotropic thermal motions of the apical O<sub>2</sub> oxygen at the 4e site (0, 0, z; z is nearly equaled to 0.2) in the (Pr<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)(Ni<sub>0.74</sub>Cu<sub>0.21</sub>Ga<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> perovskite unit. Neutron and synchrotron diffraction data and theoretical structural optimization show the interstitial oxygen (O<sub>3</sub>) atom at (x, 0, z) (x is nearly equaled to 0.6 and z is nearly equaled to 0.2). The nuclear density analysis indicates that the bulk oxide-ion diffusion occurs through the interstitial O<sub>3</sub> and anisotropic apical O<sub>2</sub> sites, which is responsible for the high oxygen permeation rate. The nuclear

density at the bottleneck on the oxygen diffusion path increases with temperature as well as the oxygen permeation rate. The activation energy from the nuclear density at the bottleneck decreases with temperature, which is consistent with the decrease of the activation energy from oxygen permeation rate. Extremely low activation energy (12 kJ mol<sup>-1</sup> at 900 oC) from the nuclear density at the bottleneck indicates possible higher bulk oxygen permeation rates in quality single crystals and epitaxial thin films.

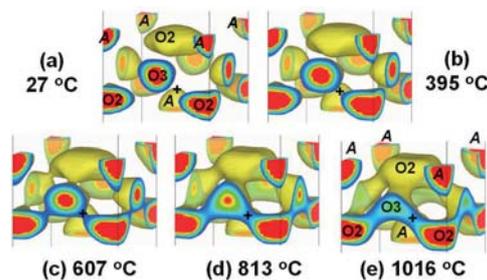


Fig. 1.

1-1-21

Study on the electric field-induced lattice deformation in nanocrystalline CuO

M. Hagihala<sup>1</sup>, X. G. Zheng<sup>1</sup>, T. J. Sato<sup>2</sup>, N. Matsuura<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, Saga University; <sup>2</sup> ISSP, Univ. of Tokyo; <sup>3</sup> Osaka University.

Recently we found that giant thermal expansion was realized in magnetic nanocrystals of CuO(1). CuO, the cupric oxide, is a unique transition metal mono oxide that was previously clarified by us to show strong spin-charge-lattice coupling and ferroelectric properties below its magnetic (antiferromagnetic) transition (2). We had demonstrated that the spin-charge-coupling induced giant dielectric constant and ferroelectric-like spontaneous polarization. Recently, this strong charge-spin-lattice coupling receives intense attention and CuO is grouped to the new category of multiferroic materials (3). As for the reason of the reversed thermal expansion, we suspect that the spontaneous polarization in the dielectric phase causes displacement of the ions on the lattice and therefore the expanding of the lattice. In a number of so-called multiferroic materials electric polarization and magnetic order are coupled, providing a possible direct link between magnetism and NTE for magnetic nanoparticles with low crystal symmetry. With the small number of atoms in the nanoparticles the displacement of ions may substantially influence the lattice equilibrium and hence increase the unit cell volume.

Therefore a neutron diffraction experiment was designed to explore possible electric-magnetic correlation in the nanocrystalline CuO. For this study a thin disc-like pellet (30 mm in diameter and 3 mm thick) was made using nanoparticles of CuO. Gold electric contacts were formed on the two sides of the pellet by cold sputtering. The pellet was then set into a specially designed crystat for the neutron diffraction measurement. The experiment was carried using beamline 4G at JRR-3. In order to investigate the effect of electric field on the lattice

a high voltage of 1.4 kV was applied to the pellet sample during the experiment.

A small electric-field-induced lattice change was observed as shown in Fig. 1. As compared with the zero field data, the diffraction peak (111) shifted to slightly higher angles, implying lattice contraction under an electric field.

However, as is seen from this plot, the resolution of the present equipment for neutron diffraction is not sufficient. Further studies may be performed using the synchrotron x-ray facilities.

1. X. G. Zheng et al., Nature Nanotechnology 3, 724 (2008).
2. X.G. Zheng et al., J. Phys. Soc. Jpn. 70, 1054 -1063 (2001); Phys. Rev. Lett. 85, 5170 (2000); J. Appl. Phys. 92, 2703-2708 (2002); Yamada, H. et al., Phy. Rev. B 69, 104104 (2004).
3. Kimura, T. et al, Nature Materials 7, 291-294 (2008).

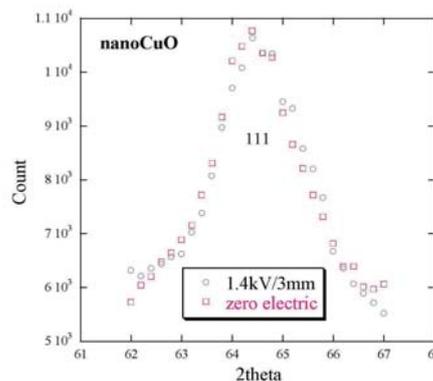


Fig. 1. Fig. 1 Filed-induced change of the (111) peak for nanocrystalline CuO.

1-1-22

A structure study of the double perovskite oxide  $\text{Ba}_2\text{NdSn}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{O}_{5.85}$ 

Hiroki Kato\*, Masatomo Yashima\*, Paul J. Saines\*\*, Brendan J. Kennedy\*\*

\*Department of Materials Science and Engineering, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta-cho 4259, Midori-Ku, Yokohama, Kanagawa 226-8502, Japan; \*\*School of Chemistry, The University of Sydney, Sydney, NSW 2006, Australia

Metal oxides with the double perovskite-type structure continue to attract attention due to the diverse range of properties including colossal magneto-resistance, ionic conduction, ferro- and piezoelectricity and ferromagnetism. Such properties are known to be strongly influenced by the crystal structure of the oxides. Therefore the structural studies of such perovskites are important in understanding these physical properties. The purpose of this work is to investigate the crystal structure of double perovskite oxide  $\text{Ba}_2\text{NdSn}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{O}_{5.85}$ .

The  $\text{Ba}_2\text{NdSn}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{O}_{5.85}$  pellets were put in a home-made furnace [1]. The neutron powder diffraction measurements of  $\text{Ba}_2\text{NdSn}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{O}_{5.85}$  were performed in air from 297 to 1676 K with a 150-detector system, HERMES [2], installed at the JRR-3M reactor in Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Japan. Neutron with wavelength 1.81386 angstrom was obtained by the 331 reflection of a Ge monochromator. The experimental data were analyzed by Rietveld method. A computer program RIETAN-FP [3] was utilized for the Rietveld analysis.

Rietveld analysis of neutron powder diffraction data of  $\text{Ba}_2\text{NdSn}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{O}_{5.85}$  at 297 K was carried out assuming the  $I2/m$  space group. Figure 1 shows the Rietveld pattern of  $\text{Ba}_2\text{NdSn}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{O}_{5.85}$  at 297 K. The reliability factors and goodness of fit were  $R_{wp} = 5.00\%$ ,  $RI = 4.64\%$ ,  $RF = 2.35\%$  and  $S = 1.49$ . The unit-cell parameters of  $\text{Ba}_2\text{NdSn}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{O}_{5.85}$  increased with an increase of temperature.

- [1] M. Yashima, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 2925.  
 [2] K. Ohoyama et al., Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) 3319.  
 [3] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenomena 15-20 (2007) 130.

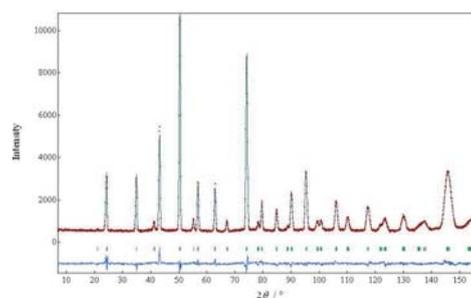


Fig. 1. Rietveld pattern of  $\text{Ba}_2\text{NdSn}_{0.3}\text{Sb}_{0.7}\text{O}_{5.85}$  at 297 K.

## References

1-1-23

Crystal structure analysis of the perovskite-type silver niobate AgNbO<sub>3</sub>

Shota Matsuyama\*, Masatomo Yashima\*, Hiroki Taniguchi\*\*, Tomoyasu Taniyama\*\*,  
and Mitsuru Itoh\*\*

\* *Department of Materials Science and Engineering, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama, 226-8502, Japan;* \*\**Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan*

Silver niobate- (AgNbO<sub>3</sub>-) based compounds are candidates for high frequency/microwave materials. AgNbO<sub>3</sub> has a perovskite-type structure. AgNbO<sub>3</sub> is a lead-free material. The purpose of this work is to investigate the crystal structure of the perovskite-type AgNbO<sub>3</sub> from room temperature to high temperatures.

Neutron diffraction data of AgNbO<sub>3</sub> were collected in air using the HERMES [1], a diffractometer with a 150 multi-detector system, at 296, 442 and 587 K. The HERMES is installed at the JRR-3M reactor in Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Japan. Neutrons with wavelength 1.82646 angstrom were obtained by the 331 reflection of a Ge monochromator. A furnace with MoSi<sub>2</sub> heaters [2] was placed on the sample table, and used for neutron diffraction measurements at high temperatures.

The experimental data were analyzed assuming the orthorhombic (space group Pbcm) perovskite-type structure by Rietveld method with a computer program RIETAN-FP [3]. Figure 1 shows the Rietveld fitting result for the neutron diffraction data of AgNbO<sub>3</sub> measured at 442 K (Rwp = 13.97%, a = 5.5466(4) angstrom, b = 5.5927(4) angstrom, c = 15.680(11) angstrom). The lattice parameters of AgNbO<sub>3</sub> increased with increasing temperature.

## References

- [1] K. Ohoyama et al., Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) 3319.  
[2] M. Yashima, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 2925.  
[3] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom. 130 (2007) 15.

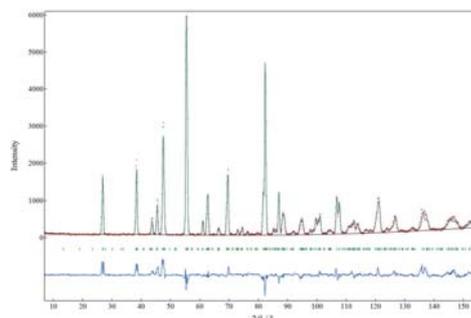


Fig. 1. Rietveld fitting result for the neutron diffraction data of AgNbO<sub>3</sub> at 442 K.

1-1-24

Neutron diffraction study of SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-SbO<sub>x</sub> system

K. Nomura (A), H. Kageyama (A), C. Minagoshi (B), Y. Kawabata (B), T. Maekawa (B),  
and K. Kanda (B)

(A) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), (B) New Cosmos  
Electric Co., Ltd.

Recently, SnO<sub>2</sub>-based materials have been investigated as transparent conductive oxides, oxidation catalysts, and the sensing materials of semiconductor gas sensors [1]. Of these, as the sensing materials of sensors, SnO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> (M = Al, Ce, etc.) systems have been mainly used. However, the detailed crystal structures of these systems are not clear yet. So far, we measured the neutron diffraction data of SnO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> (M = Al, Ce) [2,3] and (SnO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>a</sub>(SbO<sub>x</sub>)<sub>b</sub> (a = 1.0-3.0, b = 1.0-3.0)[4] systems, and investigated the crystal structure and the nuclear density distributions. In this study, we have investigated the crystal structure and the nuclear density distributions of (SnO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>a</sub>(SbO<sub>x</sub>)<sub>b</sub> (a = 0.6-0.8, b = 0.6-0.8) system.

Neutron diffraction measurements of high purity (SnO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>a</sub>(SbO<sub>x</sub>)<sub>b</sub> samples were performed with HERMES installed at JRR-3M in JAEA (Tokai) [5]. Neutron wavelength was 1.8204(5)Å. Diffraction data were collected in the 2θ range from 20 to 157 deg in the step interval of 0.1 deg. The diffraction data obtained were analyzed by the combination technique of Rietveld analysis using a computer program RIETAN-FP [6] and a maximum-entropy method (MEM)-based pattern fitting. MEM calculation was carried out using a computer program PRIMA [7].

The neutron diffraction patterns of (SnO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>a</sub>(SbO<sub>x</sub>)<sub>b</sub> (a = 0.6-0.8, b = 0.6-0.8) samples showed larger peak widths compared to that of pure SnO<sub>2</sub>. All the reflection peaks of these samples were indexed by a tetragonal symmetry (P4<sub>2</sub>/mm, No.136). The assumed structure model was as follows: Sn, Ce, and Sb atoms occupy 2a sites (0, 0, 0) and O

atoms occupy 4f sites (x, y, 0) (x = y ~ 0.306) [1] with isotropic atomic displacement parameters. The lattice parameters and unit cell volume increased with increasing Ce and Sb contents, suggesting the introduction of larger Ce<sup>4+</sup>(0.97Å) and Sb<sup>3+</sup>(0.76Å) ions [8] into Sn<sup>4+</sup> (0.69Å) sites. Figure. 1 shows the equicontour surfaces (0.05fm/Å<sup>3</sup>) of scattering amplitude of (SnO<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(SbO<sub>x</sub>)<sub>0.8</sub>. Not only 2a (Sn, Ce, Sb) sites but also 4f (O) sites showed nonspherical equicontour surfaces with larger distributions (compared to pure SnO<sub>2</sub>), suggesting the disturbed atomic arrangements on the 2a and 4f sites by introducing Ce and Sb atoms into Sn sites.

## References

- [1] M. Batzill and U. Diebold, Progress in Surface Science, 79, 47 (2005).
- [2] T. Maekawa, C. Minagoshi, S. Nakamura, K. Nomura, and H. Kageyama, Chemical Sensors, 24, 19 (2008).
- [3] K. Nomura, H. Kageyama, T. Maekawa, C. Minagoshi, S. Nakamura, and T. Ito, ISSP-NSL activity report, NO.483.
- [4] K. Nomura, H. Kageyama, T. Maekawa, C. Minagoshi, H. Miyazaki, and Y. Kawabata, ISSP-NSL activity report NO.865.
- [5] K. Ohoyama, T. Kanouchi, K. Nemoto, M. Ohashi, T. Kajitani, and Y. Yamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys., 37, 3319 (1998).
- [6] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom., 130, 15 (2007).
- [7] F. Izumi and R.A. Dilanian, in: Recent Research Developments in Physics, vol.3, Transworld Research Network, Trivandrum, 2002, p.699.
- [8] R.D. Shannon, Acta Cryst., B51, 751 (1976).

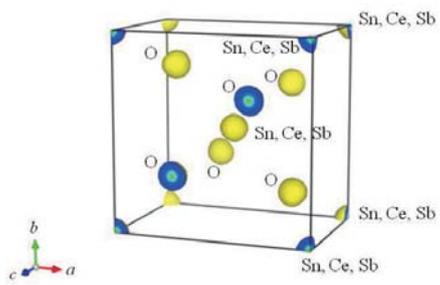


Fig. 1. Equicontour surfaces ( $0.05\text{fm}/\text{\AA}^3$ ) of scattering amplitude of  $(\text{SnO}_2)_{100}(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SbO}_x)_{0.8}$

1-1-24

1-1-25

## Effect of Transition-Metal Substitution on Crystal Structure and Ferroelectric Property of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -Based Oxide

Yasushi Idemoto, Naoto Kitamura and Takashi Iiyama

*Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science*

As a ferroelectric for non-volatile Ferroelectric Random Access Memory,  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -based materials (Ln: rare earth element) have drawn much attention because of the high remanent polarization, low coercive field and good fatigue characteristics. Recently, we have focused on these ferroelectric oxides, and have investigated the crystal structures by using neutron diffractions. As a result, it was demonstrated that  $\text{TiO}_6$  octahedra in the crystals distorted considerably and the spontaneous polarization calculated from the atomic positions corresponded to the remanent polarization measured by using a ferroelectric test system. In addition, we also reported that ferroelectric properties of the  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  were much improved by a partial substitution of a transition metal, such as Mo, for the Ti site. However, an influence of the transition metal doping on the crystal structure is still obscure.

From such background, we measured neutron diffraction patterns of  $(\text{Bi},\text{La})_4(\text{Ti},\text{Mo})_3\text{O}_{12}$  and  $(\text{Bi},\text{Nd})_4(\text{Ti},\text{Mo})_3\text{O}_{12}$ , and then analyzed their crystal structures by the Rietveld method.

We synthesized  $(\text{Bi},\text{La})_4(\text{Ti},\text{Mo})_3\text{O}_{12}$  and  $(\text{Bi},\text{Nd})_4(\text{Ti},\text{Mo})_3\text{O}_{12}$  by means of a conventional solid-state reaction. Preliminary phase identifications were carried out by powder X-ray diffraction measurements. The metal compositions and valences were evaluated by ICP and XAFS(KEK PF), respectively. We also evaluated the ferroelectric properties by P-E hysteresis loops and dielectric measurements. Neutron diffraction patterns of the products were measured at room temperature in air by HERMES installed at JRR-3.

X-ray diffraction patterns confirmed that all the Mo-substituted samples had a single phase of the layered perovskite-type structure, which was the same structure as the  $(\text{Bi},\text{Ln})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Their analytical metal compositions were essentially equal to the nominal ones, and Mo at the Ti site was supposed to be hexavalent based on the results of XANES measurements. From the P-E hysteresis loops, it was demonstrated that Mo substitution enhanced the remanent polarization regardless of the rare earth element. It was also found that a phase-transition temperature from the ferroelectric state to the paraelectric one (i.e., Curie temperature) became lower by the partial substitution. Such a change in the ferroelectric properties suggests that the crystal structures were varied significantly by substituting Mo for Ti.

In order to clarify how the Mo substitution affected the crystal structure, we performed the Rietveld analysis using the neutron diffraction patterns. As for all the prepared  $(\text{Bi},\text{Nd})_4(\text{Ti},\text{Mo})_3\text{O}_{12}$ , the structural parameters were well refined by assuming a single phase of the layered perovskite-type structure (S. G.; B11n). From the parameters, we calculated distortions (quadratic elongations and bond angle variances) in the crystals, and then clarified that the distortions around the (Ti,Mo) sites increased slightly by the partial substitution of Mo. Based on the results, it can be considered that a higher distortion in the Mo-substituted samples is one of the reasons for the improvement of the ferroelectric properties.

1-1-26

Acoustic phonon softening in tetragonal BiVO<sub>4</sub>

Izumi Tomeno,<sup>A</sup> Naomi Sato,<sup>A</sup> Yoshinosuke Sato,<sup>A</sup> Kunihiko Oka,<sup>B</sup> Yorihiro Tsunoda<sup>C</sup>

<sup>A</sup>Akita Univ., <sup>B</sup>AIST, <sup>C</sup>Waseda Univ.

Bismuth vanadate BiVO<sub>4</sub> undergoes a second-order ferroelastic phase transition at  $T_c=525$  K.<sup>1</sup> The high-temperature paraelastic phase has a body-centered tetragonal scheelite structure with a centrosymmetric space group  $I4_1/a$  ( $C_{4h}^6$ ).

We studied the TA phonon propagating on the (001) plane polarized on this plane in BiVO<sub>4</sub> above  $T_c=525$  K. The energies of the TA phonon dispersion curve along  $[0.7\zeta, \zeta, 0]$  are slightly lower than those along  $[\zeta, \zeta, 0]$ , indicating that the acoustic symmetry direction deviates from the high-symmetry  $[\zeta, \zeta, 0]$  direction. The deviation is related to the fact that the oxygen site at the tetrahedral VO<sub>4</sub> has the lowest site symmetry  $C_1$  above  $T_c$ .

The present study shows the considerable softening of the TA phonon mode along  $[0.7\zeta, \zeta, 0]$  in the range  $\zeta < 0.2$ . Figure 1 shows the temperature dependence of the TA phonon mode along the  $[0.7\zeta, \zeta, 0]$  direction. The TA phonon branch along  $[0.7\zeta, \zeta, 0]$  is almost temperature independent between 673 and 873 K. Below 673 K, the TA phonon curve in the range  $0 < \zeta < 0.2$  shifts downward with decreasing temperature. In Fig.1 the dashed lines around  $\zeta = 0$  represent the extrapolations of the sound velocities determined by Brillouin scattering experiments.<sup>2</sup> The sound velocity  $v_{min} \approx 8.2 \times 10$  m/s at  $T_c$  indicates an extreme flat TA dispersion in the vicinity of the zone center. The extrapolated intercept of the observed TA branch at 538 K with the horizontal axis gives an upper bound of the wave vector  $q = [0.013, 0.019, 0]$  for the extreme flat dispersion region. The TA phonon branch along  $[0.7\zeta, \zeta, 0]$  at 538 K should have a significant upward curvature at the small  $q$  range. On the other hand, the TA phonon mode along  $[\zeta, 0.176\zeta, 0]$  exhibits a hardening with de-

creasing temperature toward  $T_c$ . This tendency is the normal behavior in an anharmonic lattice.

An elastic central peak emerges at  $[0.7\zeta, \zeta, 0]$  in addition to the soft TA mode. The width of the central peak is comparable to the instrumental resolution. We found out that the central-peak intensity for  $q = [\zeta, \zeta, 0]$  is significantly higher than that for  $q = [0.7\zeta, \zeta, 0]$ . The elastic diffuse scattering distributed along  $[1, \bar{1}, 0]$  suggests that the narrow central-peak at  $[0.7\zeta, \zeta, 0]$  has no direct connection the softening of the TA mode. A possible interpretation is that static or quasi-static defects appear along  $[\zeta, \bar{\zeta}, 0]$  with decreasing temperature toward  $T_c$ .

<sup>1</sup> J.D. Bierlein and A. W. Sleight, Solid State Commun. 16, 69 (1975).

<sup>2</sup> H. Tokumoto and H. Unoki, Phys. Rev.B27, 3748 (1981).

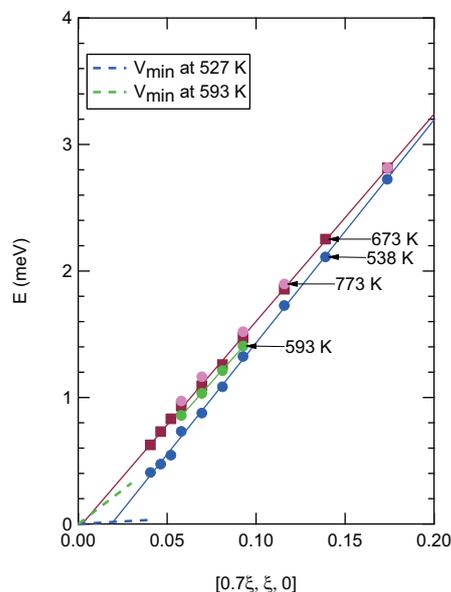


Fig. 1. Temperature dependence of TA mode along  $[0.7\zeta, \zeta, 0]$

1-1-27

## Dependence of Crystal Structure and Protonic Conduction on Compositions in Gallate-Based High Temperature Protonic Conductors with Layered Structures

Yasushi Idemoto and Naoto Kitamura

*Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science*

Solid oxide fuel cell, which is so-called SOFC, can be regarded as a new and clean energy source, and has been widely investigated in recent decades. As an electrolyte of the SOFC, LaBaGaO<sub>4</sub>-based high-temperature protonic conductors with a layered structure have drawn much attention, because of the high conductivity, high ionic transport number and high chemical stability against ambient acid gases, like CO<sub>2</sub>. In the proton conductors, a partial substitution of an aliovalent cation for the host cation introduces some defects, such as an oxygen vacancy and an interstitial proton. Diffusions of these defects through the crystals dominate the proton-uptake and conduction processes at elevated temperature. Thus, in order to understand the protonic conduction mechanism, it is important to investigate the crystal structures, especially the sites and the occupancies of the oxygen and proton. At this moment, however, there is not sufficient knowledge on the crystal structures of the LaBaGaO<sub>4</sub> system.

In this study, neutron diffraction patterns of La<sub>1-x</sub>Ba<sub>1+x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4-d</sub> with a layered structure were measured with HERMES installed at JRR-3, and then the crystal structures were analyzed based on the Rietveld method by using the Rietan-FP program.

La<sub>1-x</sub>Ba<sub>1+x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4-d</sub> ( $x=0\sim 0.1$ ,  $y=0\sim 0.05$ ) were synthesized by a conventional solid-state reaction using each metal oxide or carbonate as a starting material. Phase identifications of the samples were carried out with powder X-ray diffraction measurements. We also investigated the electrical conductivities at the temperature range from 573 to 1173 K under var-

ious PO<sub>2</sub> and PH<sub>2</sub>O, and then discussed the protonic-conduction properties at the elevated temperature. Neutron diffraction measurements of the samples were performed in order to investigate the crystal structure in detail.

From X-ray diffraction patterns, it was indicated that La<sub>1-x</sub>Ba<sub>1+x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4-d</sub> synthesized in this work had a single phase of a layered structure regardless of the composition, and a change of the lattice constants reflected a difference of the ionic radii of the constituent cations. Conductivity measurements revealed that LaBaGaO<sub>4</sub> began to exhibit protonic conduction under moisturized conditions at high temperature by substituting Ba and Mg for La and Ga, respectively.

Rietveld analyses using neutron diffractions indicated that all the La<sub>1-x</sub>Ba<sub>1+x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4-d</sub> had an orthorhombic layered structure (S. G.; P212121) in air. From the refined structure parameters, it was found that atomic displacement parameters of the oxygens were larger than those of the other constituent elements. This suggests that oxygen vibrations play an important role for the protonic conduction, because the proton can be considered to diffuse via a hydrogen bond in the case of the high-temperature protonic conductors. It was also clarified that the oxygen amounts of La<sub>1-x</sub>Ba<sub>1+x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>4-d</sub> which were estimated from the refined occupancies, were larger than those predicted from the electroneutrality condition; that is,  $4-d=4-x/2-y/2$ . This may be due to a progress of a hydration reaction, which can be described as below with the Kröger-Vink notation;  $(1/2)\text{Vo}\cdot + (1/2)\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + (1/2)\text{O}_{\text{ox}} \rightarrow \langle -\text{OHo} \rangle$ .

where  $V_{o..}$ ,  $O_{ox}$  and  $O_{Ho}$  represent oxygen vacancies,  $O_{2-}$  at the  $O_{2-}$  sites and an interstitial proton coordinating an oxide ion, respectively.

1-1-27

1-1-28

## Direct Observation of Adsorbed Layer on Metal Surface Using Neutron Reflectometry

Tomoko Hirayama<sup>A</sup>, Takashi Torii<sup>A</sup>, Takashi Matsuoka<sup>A</sup>, Kazuko Inoue<sup>B</sup>, Masahiro Hino<sup>C</sup>, Dai Yamazaki<sup>D</sup>

<sup>A</sup>Doshisha University, <sup>B</sup>Waseda University, <sup>C</sup>Kyoto University, <sup>D</sup>JAEA

Lubricants are generally used to achieve low friction on sliding surfaces in many kinds of machine components. It is reported that additives in lubricant form some adsorbed layers on sliding surface. Though several researches on relationship between the adsorbed layers and frictional properties have been conducted, there are no reports on nano structure at solid-liquid interface through direct observation in tribology field.

In this paper, nano structures at solid-liquid interfaces were analyzed by neutron reflectometry. The neutron can penetrate into almost all metals, and the reflectometry is currently used to analyze the vertical structure, such as density and thickness at the target surface or interface. The instruments we used were neutron reflectometers 'MINE' and 'SUIREN' in Japan Atomic Energy Agency (JAEA).

We prepared three kinds of metal surfaces, iron, copper and aluminium, on ultra-flat silicon blocks by physical deposition. We analyzed each target surface using neutron reflectometry in air, in base oil (poly-alpha-olefin) and in base oil with an additive (acetic acid). For the case that the metal surfaces were soaked in base oil with the additive, the interferential fringes in reflectivity profiles became narrower than the both cases that the surfaces were in air and in base oil only. It means that the adsorbed layers of additive formed on metal surfaces. Fitting operation along Parratt's theory showed that the thickness of adsorbed layer was about 2 or 3 nm. Friction coefficients of the metal surfaces considerably decreased when the additive was added in the base oil. We conclude that nano structure of interface between metal surface and lubricant considerably affects friction prop-

erty under boundary lubricated condition and then neutron reflectometry is a very helpful method for tribology work.

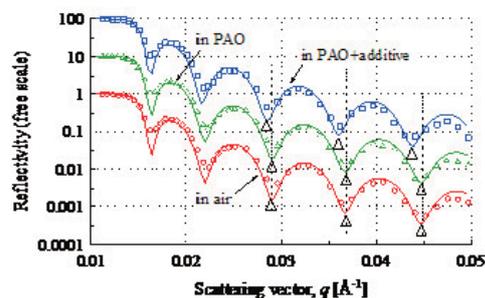


Fig. 1. Reflectivity profiles from copper surface

1-1-29

## Neutron Powder Diffraction Study of Lithium Battery Electrode Materials with Tunnel Structure

N. Kijima(A), J. Akimoto(A), K. Kataoka(A,B)

(A) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), (B) University of Tsukuba

$\alpha$ -MnO<sub>2</sub> has a hollandite type structure comprising double chains of MnO<sub>6</sub> octahedra forming (2 × 2) tunnels. At present, only  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> is known to have a tunnel structure without any large stabilizing cations in its tunnel cavity, whereas the other porous manganese oxides, e.g., romanechite (2 × 3) and todorokite (3 × 3), contain some large stabilizing cations in their tunnels. The open-tunnel structure of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> makes it attractive for an application as an electrode material for lithium-ion secondary batteries [1-3]. To clarify the structural properties of a Li inserted  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> specimen, neutron diffraction investigations have been made in this work.

An  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> specimen was prepared by the precipitation method using ozone oxidation [1,2]. A Li inserted  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> specimen was obtained by soaking the parent  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> powder in a mixed solution of LiOH and LiNO<sub>3</sub> [2].

Neutron powder diffraction data were collected at room temperature on the HERMES powder diffractometer installed at the JRR-3M research reactor of the Japan Atomic Energy Agency. The specimens were contained in a cylindrical vanadium cell with an inner diameter of 10 mm. Incident neutrons with a fixed wavelength of 1.8204(5) angstroms were obtained by a vertically focusing (331) Ge monochromator. The powder diffraction data were measured over a 2 theta range of 7-157 degrees with a step interval of 0.1.

The diffraction data were analyzed by the Rietveld method with RIETAN-2000, and the nuclear scattering density distribution of specimens were visualized by the Maximum-entropy-method based Pattern Fitting (MPF).

Figure 1 depicts the Rietveld refinement

patterns and the nuclear scattering density distribution images of Li inserted  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> specimen. These images clearly show the Li and O atoms in the tunnel space.

The Li inserted  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> specimen showed a good charge-discharge property as the cathode material, although the parent  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> specimen showed a poor discharge property [2]. These facts suggest that the presence of stabilizing atoms or molecules within the (2 × 2) tunnel of a hollandite-type structure is necessary to facilitate the diffusion of Li ions during cycling.

### References

- [1] N. Kijima et al., J. Solid State Chem. 177 (2004) 1258.
- [2] N. Kijima et al., J. Solid State Chem. 178 (2005) 2741.
- [3] N. Kijima et al., Solid State Ionics 180 (2009) 616.

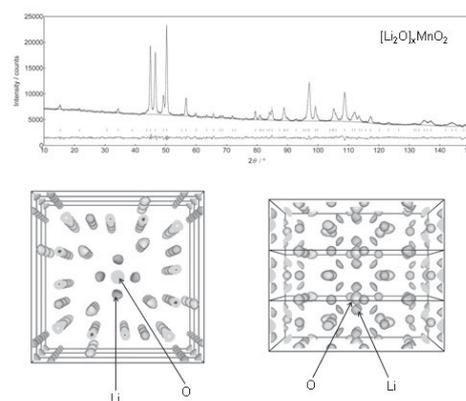


Fig. 1. Neutron powder diffraction patterns and nuclear scattering density distribution images of Li inserted  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> specimen.

1-1-30

## Fractal geometry of porous silica studied by SANS experiment

Hiroyuki Mayama  
Hokkaido University

Very recently, it has been understood that fractal is a promising approach to design functional materials because fractal geometries theoretically poses infinity length and surface area, and zero net volume. In relation, fractal geometry of porous silica samples, which were prepared under designed conditions, were investigated by SANS experiments. We have already created Menger sponge-like fractal bodies (fractal porous silica) and established the experimental strategy how fractal dimension  $D$  can be modified. We found that the Menger sponge-like fractal geometries were created in porous silica with  $D = 2.5$ - $2.7$  in the scale range between  $50$  nm and  $5$   $\mu\text{m}$  in which connected network structures of pore exist. In this experimental strategy, wax particles of alkylketene dimer (AKD) with flower-like surface structure (particle diameter ca.  $10$   $\mu\text{m}$ , thickness of a petal ca.  $100$  nm) were utilized as template particles and tetramethyl orthosilicate (TMOS) was used to fill the space between the particles and polymerized by a sol-gel synthesis of TMOS. After calcination of the reaction products, fractal porous silica samples were obtained. However, the distribution of the porous network structure, i.e., scale range of fractal geometry, was limited in the scale range of  $50$  nm  $\sim$   $5$   $\mu\text{m}$ . To develop the network structure in smaller scale range less than  $50$  nm, we utilized polymer chains such as polyethylene glycol (PEG) and calf thymus DNA as other type of templates to make smaller pores. We systematically prepared fractal porous samples at different concentrations of PEG and DNA, and also different molecular weight of PEG. As a result, we found an experimental strategy to develop the pore network structure in smaller scale (less than  $50$  nm). Fig. 1 is a typical example how SANS profile depends on sample prepa-

ration. The profiles in the range of  $0.01 \sim 0.1$   $1/\text{\AA}$  are almost same, but, the profiles in lower  $Q$  range less than  $0.01$   $1/\text{\AA}$  reflect the condition of templates. With an increase of the concentration of PEG20000, it was observed that the profile in lower  $Q$  range goes up. We thus found a possibility that the profiles may obey a power law of scattering intensity  $I(Q) \sim I^{-D}$  under a suitable condition. Along this strategy, we would like to create fractal porous silica in which  $D$  is maintained in several nanometer to several micrometer.

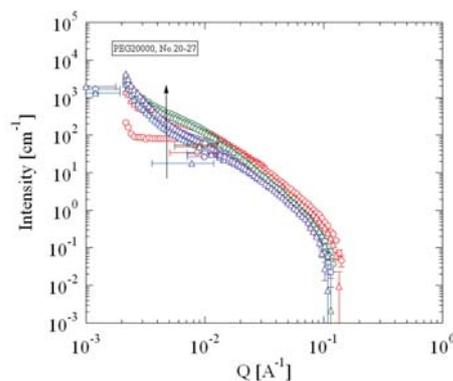


Fig. 1. SANS profiles of fractal porous silica using wax particles, calf thymus DNA and PEG20000 as templates

1-1-31

## Analysis of Hydrogen Molecules Chemisorbed on Cu Ions Confined in Solid Nanospace

T. Ohkubo(A), K. Takahara(A), A. Itadani(A), O. Yamamuro(B), and Y. Kuroda(A)  
(A) *Fac. Sci., Okayama Univ.*, (B) *ISSP-NSL, Univ. Tokyo*

We have reported specific adsorption properties of gas molecules on copper-ion-exchanged MFI-type zeolite (CuMFI). Specifically, monovalent Cu ions exchanged in MFI zeolite can strongly interact with an adsorbed molecule even at room temperature. In our previous report, we showed the possibility from the IR measurements which indicated the existence of the specific adsorption sites on CuMFI treated at 873 K [1]. However, it is quite difficult to investigate the adsorption phenomena with ordinary methods and, herein, we performed the inelastic neutron scattering (INS) measurements for CuMFI adsorbed by hydrogen and tried to elucidate the adsorption sites to interact strongly with hydrogen.

INS experiments were carried out on hydrogen-chemisorbed CuMFI by using AGNES spectrometer. At first, we measured the spectra of original CuMFI which was evacuated at 873 K in a quartz tube and then transferred into an aluminum holder in a helium-exchanged globe box. Hydrogen molecules were directly installed into the holder at 0.1 MPa and 77 K through the center stick. To obtain the INS spectrum of chemisorbed species, we cooled down to 8 K and evacuated physically adsorbed molecules and the molecules in the bulk phase.

Fig. 1 shows the difference INS spectrum of adsorbed hydrogen molecules at 8 K. We could observe two kinds of INS bands at 1.08 and 1.72 cm<sup>-1</sup>, respectively. Eckert et al. assigned the INS band of hydrogen-coordinated tungsten complex observed at 0.95 cm<sup>-1</sup> as the rotational tunneling of side-on-type coordinated hydrogen [2]. Therefore, these two bands strongly indicate the existence of two kinds of strong or chemical adsorption sites on the CuMFI

surface. However, our results did not agree with the band positions observed at 0.80 and 1.37 cm<sup>-1</sup> reported by Georgiev et al. by using CuMFI [3]. These differences may be due to the differences of surface composition such as Si/Al ratio or the variation of local structure around a monovalent Cu ion. The present results revealed that the two kinds of adsorption sites can act as specific sites for hydrogen whose interaction strength is similar to that observed for side-on-type coordinated hydrogen of a complex.

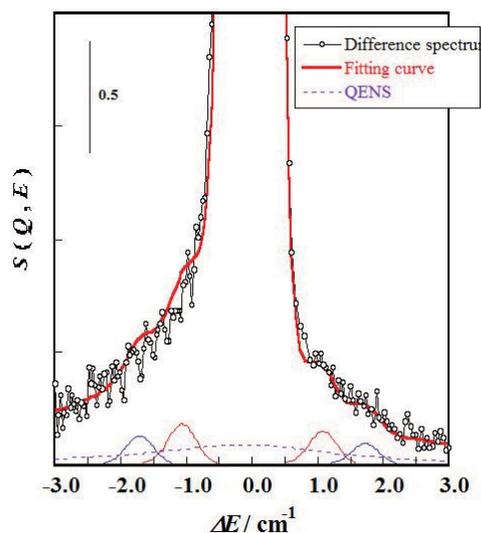


Fig. 1. Difference INS spectrum of adsorbed hydrogen on CuMFI.

This is a blank page.

**1. 中性子散乱 2)磁 性**



**1. Neutron Scattering 2) Magnetism**

This is a blank page.

## 1-2-1

 Neutron Single-Crystal Diffraction Studies on  $\text{HoB}_2\text{C}_2$  under High-Pressure

 H. Yamauchi, T. Osakabe, E. Matsuoka<sup>†</sup> and H. Onodera<sup>†</sup>

Quantum Beam Science Directorate, JAEA, Tokai, Ibaraki 319-1195, Japan

<sup>†</sup>Department of Physics, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan

The tetragonal  $\text{HoB}_2\text{C}_2$  shows two successive transitions. Firstly, the sinusoidally modulated antiferromagnetic (AFM) order characterized by  $\mathbf{k}_L = (1+\delta, \delta, \delta')$  ( $\delta = 0.11$ ,  $\delta' = 0.04$ ) develops at  $T_N = 5.9\text{K}$  with decreasing temperature, and then the antiferroquadrupolar (AFQ) order occurs at lower temperature of  $T_Q = 4.5\text{K}^1$ . This fact indicates that the AFQ interactions are comparable with the AFM interactions in  $\text{HoB}_2\text{C}_2$ . Below  $T_Q$ , the unmodulated AFM structure competitively coexists with the AFQ ordered structure and shows the  $90^\circ$  alignment along the  $c$ -axis characterized by the wave vectors of  $\mathbf{k}_1 = (1, 0, 0)$  and  $\mathbf{k}_2 = (0, 1, 1/2)$ . This competitive condition of interactions in  $\text{HoB}_2\text{C}_2$  arouses our interests in pressure-induced phenomena. We therefore performed the first high pressure experiments to investigate pressure effects on  $\text{HoB}_2\text{C}_2$  using neutron single-crystal diffraction technique. We succeed in all experiments using an opposed pair of large anvils, named ‘‘hybrid-anvil cell’’<sup>2)</sup> and a McWhan-type pressure cell. The neutron diffraction measurements were carried out on TAS-1 in the JRR-3 reactor hall.

Figure 1 shows the magnetic  $P$ - $T$  phase diagram of  $\text{HoB}_2\text{C}_2$  up to 10 GPa. The phase boundaries are estimated from the pressure dependence of the  $T_N$ ,  $T_Q$  and the magnetic structure at 1.4 K. In the figure,  $T_{100}$  and  $T_{011/2}$  are the growth temperatures of magnetic Bragg peaks of  $(1, 0, 0)$  and  $(0, 1, 1/2)$ , respectively. Since the  $\mathbf{k}_1$  component in the AFM structure below  $T_Q$ , which is observed in most of the  $\text{RB}_2\text{C}_2$  system including  $\text{GdB}_2\text{C}_2$  of  $\mathbf{L} = 0$ , reflects the fundamental magnetic interactions in  $\text{HoB}_2\text{C}_2$ , the appearance of the  $\mathbf{k}_2$  component strongly indicates the existence of the competitive AFQ structure. Thus, we can assume that  $T_{011/2}$  is closely related to  $T_Q$ . The  $T_N$  is enhanced monotonically with

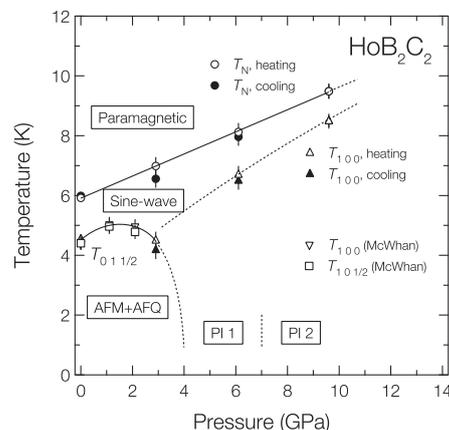


Figure 1: Magnetic pressure-temperature phase diagram of  $\text{HoB}_2\text{C}_2$  up to 10 GPa.

increasing pressure up to 10 GPa. The  $T_Q$  is also enhanced up to  $\sim 2.1$  GPa by pressure. But above 2.1 GPa, no magnetic  $(0, 1, 1/2)$  peak could be observed at 1.4 K. Therefore, we suppose that the  $T_Q$  is suppressed gradually above 2.1 GPa, and the AFQ order disappears in the range of  $3\text{GPa} < P < 5\text{GPa}$ . Above 4.9 GPa at 1.4 K, we observed characteristic appearance of magnetic peaks which were completely different from those in the sine-wave phase and AFM+AFQ coexistent phase. At around 5 GPa, magnetic peaks characterized not only by  $\mathbf{k}_L$  (or  $(1+\delta, \delta, 0)$ ) but also by  $\mathbf{k}_1$  were observed. On the other hand, above 7.9 GPa, magnetic peaks for  $\mathbf{k}_L$  disappeared, and intense magnetic reflections only for  $\mathbf{k}_1$  were observed. Consequently, we conclude that new magnetic phases induced by pressure exist as shown by PI 1 and PI 2 in Fig. 1. Magnetic structure models in the new phases are now under consideration.

## References

- 1) K. Ohoyama *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 3401.
- 2) T. Osakabe *et al.*: Rev. High Pressure Sci. Technol. **20** (2010) 72 [in Japanese].

## 1-2-2

## Influence of Al Substitution on Magnetic Correlation of the Two-Dimensional Triangular Lattice Antiferromagnet $\text{CuCrO}_2$

R. Kajimoto, M. Matsuda<sup>1</sup>, K. Uto<sup>2</sup> and T. Okuda<sup>2</sup>

*J-PARC Center, JAEA, Tokai, Ibaraki 319-1195*

<sup>1</sup>*Quantum Beam Science Directorate, JAEA, Tokai, Ibaraki 319-1195*

<sup>2</sup>*Department of Nano-Structures and Advanced Materials, Kagoshima University, Kagoshima 890-0065*

$\text{CuCrO}_2$  has triangular lattice layers of magnetic  $\text{Cr}^{3+}$  ions separated from each other by non-magnetic layers of  $\text{Cu}^+$  ions, which makes this compound a quasi two-dimensional (2D) triangular lattice antiferromagnet with  $S = 3/2$ . The Cr spins form a proper screw structure below  $T_N = 26$  K, whose wave vector is  $(q, q, 0)$  with  $q \approx 1/3$ .<sup>1)</sup> Recently, it was found that substitution of the inter-layer  $\text{Cu}^+$  ions with  $\text{Ag}^+$  ions enhances the two-dimensionality in the magnetic correlation, and may induce some unusual magnetic excitations.<sup>2)</sup> In contrast, substitution of  $\text{Cr}^{3+}$  ions with non-magnetic  $\text{Al}^{3+}$  ions directly should affect the intra-layer magnetic interactions. In the present study, we performed neutron diffraction study on powder samples of  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  to investigate the Al substitution effect on the magnetic correlation. The measurements were performed using TAS-2 and LTAS with neutron energies of 14.7 meV and 3.5 meV, respectively.

Figure 1(a) shows  $x$  dependence of the diffraction profile measured at 6 K on TAS-2. The magnetic Bragg reflections are drastically suppressed by the Al substitution, and they almost disappear at  $x = 0.15$ . Instead, there remains a broad skewed profile. The skewed profile should reflect the development of a 2D correlation, which is similar to  $(\text{Cu,Ag})\text{CrO}_2$ .<sup>2)</sup> In  $(\text{Cu,Ag})\text{CrO}_2$ , the 2D magnetic correlation was dynamical and develop well above  $T_N$ . This was proved by the difference between temperature ( $T$ ) dependence of a magnetic peak intensity measured on TAS-2 with a coarse energy resolution ( $\Delta E = 1.2$  meV) and that measured on LTAS with a high energy resolution ( $\Delta E = 0.2$  meV).<sup>2)</sup> In order to examine this point on  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ , we performed similar mea-

surements. Figure 1(b) compares  $T$  dependences of a magnetic peak measured on TAS-2 and LTAS. The difference between the two data is quite small. These facts indicate that the two-dimensionality in the magnetic correlation is enhanced by the Al substitution similar to the Ag substitution, but its energy scale is smaller than that in  $(\text{Cu,Ag})\text{CrO}_2$ .

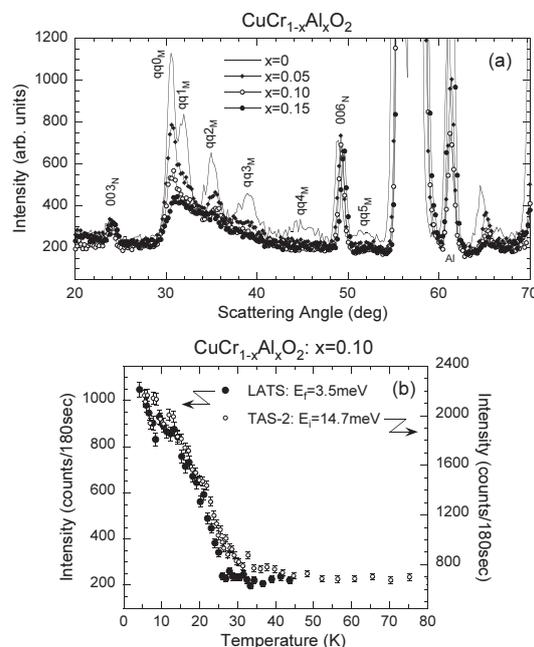


Figure 1: (a) Neutron powder diffraction profiles of  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  at  $T = 6$  K on TAS-2. Indices with a subscript N and a subscript M indicate nuclear and magnetic reflections, respectively. (b) Temperature dependences of the peak intensity of the  $qq0_M$  peak in the  $x = 0.10$  sample measured on TAS-2 and LTAS.

### References

- 1) H. Kadowaki et al.: “J. Phys.: Condens. Matter”, **2**, 4485 (1990); M. Soda et al.: “J. Phys. Soc. Jpn.”, **78**, 124703 (2009).
- 2) T. Okuda et al.: “J. Phys. Soc. Jpn.”, **78**, 013604 (2009).

原子炉 : JRR-3

装置 : TAS-2(T2-4) · LTAS(C2-1)

分野 : 中性子散乱 (磁性)

## 1-2-3

 Pressure-Temperature Phase Diagram of Filled Skutterudite  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ 

 T. Osakabe, H. Yamauchi, K. Kuwahara<sup>1</sup>, K. Iwasa<sup>2</sup>, Y. Aoki<sup>3</sup>, H. Sato<sup>3</sup> and M. Kohgi<sup>3</sup>
*Quantum Beam Science Directorate, JAEA, Tokai, Ibaraki 319-1195*
<sup>1</sup>*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki Univ., Mito, Ibaraki 310-8512*
<sup>2</sup>*Department of Physics, Tohoku Univ., Sendai, Miyagi 980-8578*
<sup>3</sup>*Department of Physics, Tokyo Metropolitan Univ., Hachioji, Tokyo 192-0397*

Filled skutterudite compound  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  shows a  $\Gamma_1$ -type electronic multipolar order below  $T_A = 6.5$  K at ambient pressure<sup>1)</sup>. The propagation vector of this ordered phase (A-phase, hereafter) is  $\mathbf{q} = (1, 0, 0)$ , which is closely related with the nesting property of the Fermi surface<sup>2)</sup>. Applied pressure suppresses the A-phase and induces an insulating phase above 2.4 GPa at low temperature<sup>3)</sup>.

In the previous neutron diffraction experiments below 4.3 GPa, we directly observed the pressure-induced antiferro magnetic ordered phase (M-phase, hereafter) and found that the M-phase corresponds to the insulating phase. The propagation vector of the M-phase is identical with that of the A-phase. The magnetic moment at 1.5 K is approximately  $2.0 \mu_B$ , which is consistent with the dipole moment in the crystal-field (CF) ground state of the  $\Gamma_1\text{-}\Gamma_4^{(1)}$  with  $d \sim 1$  quasi-quartet<sup>4,5)</sup>.

Recently, we have performed neutron diffraction experiments up to 10.5 GPa using the TAS-1 spectrometer in JRR-3 to investigate the stability of the M-phase against applied pressure. The experimental results are summarized in fig. 1 as a pressure-temperature phase diagram together with the data in ref.<sup>3)</sup>. As clearly shown in fig. 1, the M-phase is highly stabilized by applied pressure especially above 4 GPa. The Néel temperature at 10.3 GPa reaches to about 50 K, which is the highest magnetic transition temperature in the Pr compound reported so far. The mechanism of the stabilization of the M-phase by applied pressure is an open question. On the other hand, the magnetic moment above 4 GPa also increases gradually and reaches about  $2.3 \mu_B$  at 10.3 GPa. The dipole moment at 10.3 GPa is well repro-

duced when the  $\Gamma_{23}$  state is located in the low-lying CF state in addition to the  $\Gamma_1\text{-}\Gamma_4^{(1)}$  with  $d \sim 1$  quasi-quartet state. This CF structure is agree with the theoretical calculation by considering the strong  $p$ - $f$  hybridization effect and the point charge effect<sup>5)</sup>. The highly-degenerated CF state in the low energy region is supposed to be responsible for the heavy electron state in this compound.

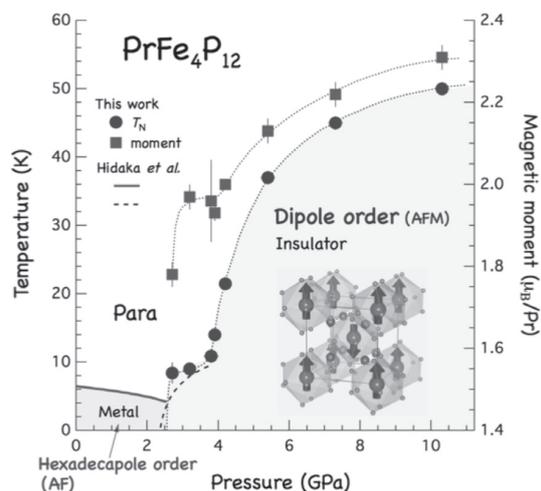


Figure 1: Pressure-temperature phase diagram of  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ .

## References

- 1) Y. Aoki, T. Namiki, T. D. Matsuda, K. Abe, H. Sugawara, and H. Sato : “Phys. Rev. B”, **65**, pp. 064446-1-7 (2002).
- 2) H. Harima, K. Takegahara, S. H. Curnoe, K. Ueda : “J. Phys. Soc. Jpn.”, **71** Suppl. pp. 70-73 (2002).
- 3) H. Hidaka, I. Ando, H. Kotegawa, T. Kobayashi, H. Harima, M. Kobayashi, H. Sugawara and H. Sato : “Phys. Rev. B”, **71**, pp. 073102-1-4 (2005).
- 4) A. Kiss and Y. Kuramoto : “J. Phys. Soc. Jpn.”, **74**, pp. 2530-2537 (2005).
- 5) Y. Kuramoto, A. Kiss, J. Otsuki and H. Kusunose : “J. Phys. Soc. Jpn.”, **75** Suppl. pp. 209-214 (2006).

原子炉 : JRR-3    装置 : TAS-1(2G)    分野 : 中性子散乱 (磁性)

1-2-4

### Spin Waves in MnP

S. Yano(1), M. Nishi(2), M. Matsuura(3), K. Hirota(3) and J. Akimitsu(1)  
 (1)Department of Physics and Mathematics, Aoyama-Gakuin Univ., 5-10-1 Fuchinobe, Sagamihara  
 (2) Institute for Solid State Physics, The Univ. of Tokyo 106-1 Shirakata, Tokai 319-1106  
 (3)Department of Earth and Space Science, Graduate School of Science Osaka University 1-1 Machikaneyama-cho, Toyonaka-shi, Osaka

Manganese phosphide MnP is a ferromagnetic intermetallic compound below  $T_C = 291\text{K}$ , and it transforms into a proper screw state at  $T^* = 47\text{K}$ .

The crystal structure is a slightly distorted NiAs structure with the lattice parameters of  $a = 5.916 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.260 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.173 \text{ \AA}$  at room temperature. In the ferromagnetic state, the easy-axis of the magnetization is the c-axis. In the proper screw state, the spin rotates in the b-c plane with a propagation vector  $\delta = 0.117a^*$  along the a-axis. One of our interests of MnP is the mechanism of transition from ferromagnetism to helimagnetism which had not been explained by theoretical viewpoint. In order to elucidate the mechanism, the information of spin wave in the whole Brillouin zone is crucially important.

The ferromagnetic spin-waves along the three principal axes had been measured by Todate et al[1]. They reported that the dispersion relation along the a-axis exhibits anomalous wave vector and temperature dependence, and also the quadratic q dependence was observed both along the b- and c-axes. In the proper screw state, spin-waves along the a- and b-axes had been measured by Tajima et al[2]. They reported the anomalous jump around  $T^*$  along the a-axis which may be related to  $3\delta$ .

In order to obtain the spin wave dispersion relations, we performed the neutron inelastic scattering experiments at triple-axis spectrometer PONTA (5G), JRR-3M reactor in JAERI (Tokai).

The single crystal of MnP, whose size is  $9\text{mm} \phi \times 40\text{mm}$ , was grown by the Bridgman method.

The spin wave dispersions have been measured along the a-axis at 12 K and 50K, as

shown in Fig1. We could observe the spin wave dispersions along the a-axis, however, anomalous jump around  $T^*$  which Tajima et al reported was not found. It is probably broadened dispersion due to itinerant magnetism.

In order to obtain the spin waves in the whole Brillouin zone, further measurements of spin waves at higher energy ( $\sim 100\text{meV}$ ) and lower energy ( $0 \sim 2 \text{ meV}$ ) are now in progress.

#### References

- [1] Y Todate et al.: *Jou Phys Soc Jpn.* 56 36 (1987).
- [2] K Tajima et al.: *Jou Mag Mag Mat.* 15-18 373-374 (1980).

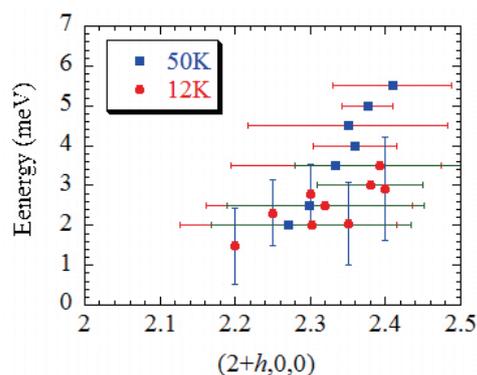


Fig. 1. Spin wave relations along the a-axis

1-2-5

 Antiferromagnetic fluctuations in  $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_{0.92}$  ( $x = 0.75, 1$ )

 S. Iikubo<sup>1</sup>, M. Fujita<sup>2</sup>, S. Niitaka<sup>3</sup>, and H. Takagi<sup>3</sup>
<sup>1</sup>*Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu, Fukuoka 808-0196, Japan*
<sup>2</sup>*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan*
<sup>3</sup>*RIKEN (The Institute of Physical and Chemical Research), Wako, Saitama 351-0198, Japan*

Since the discovery of superconductivity in the FeAs systems, intensive studies on related superconductors including iron group have been reported. Although the related system shows the AF ordering in the parent materials, recent neutron diffraction measurements reported that the ordered magnetic structure of  $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_y$  is quite different from that of other FeAs materials[1]. Therefore, the dynamical magnetic properties of the parent material  $\text{FeTe}_{0.92}$  and superconductor  $\text{Fe}(\text{Se}_{0.25}\text{Te}_{0.75})_{0.92}$  have been investigated by inelastic neutron scattering.

Figure 1 (a) shows constant energy scans with  $\omega = 2$  (89 K), 6 (89 K and 65 K) and 8 meV (65 K) for  $\text{FeTe}_{0.92}$ , which shows the AF ordering and a structural transition from a high-temperature tetragonal phase to a low-temperature monoclinic phase at  $\sim 70$  K. We were able to observe the magnetic fluctuations as a broad peak around  $0.9 \text{ \AA}^{-1}$ . The scattering intensities become weak as energy increases, especially below  $T_N$ . The peak centers are almost constant as the function of  $\omega$ , which is consistent with what has been reported for other FeAs based materials.

Next, we will focus on the peak center for  $\text{Fe}(\text{Se}_{0.25}\text{Te}_{0.75})_{0.92}$ , which shows an appearance of bulk superconductivity below  $T_c \approx 8$  K. The energy evolution of the magnetic excitation spectra at 3.5 K is shown in Fig. 1 (b). For low energies ( $\omega \leq 4$  meV), the magnetic excitations are located at  $|Q| \approx 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ , which is close to the one for pure  $\text{FeTe}_{0.92}$ . However, as  $\omega$  increases, the peak centers increase substantially up to  $|Q| \approx 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  at  $\omega \approx 10$  meV. The measurements reported here show conclusively that a significant evolution occurs in the magnetic excitation spectra when Se is substituted

for Te. We would like to note that the reciprocal lattice point  $|Q| \approx 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  is close to the wave vectors  $Q = (0.5, 0.5, 0)$  ( $|Q| = 1.17 \text{ \AA}^{-1}$ ) and  $Q = (0.5, 0.5, 0.5)$  ( $|Q| = 1.28 \text{ \AA}^{-1}$ ), which match with the 2D nesting vector between the cylinder-like electron and hole Fermi surfaces like FeAs system. We speculate that the peak shift is related with the appearance of itinerant character of Fe magnetic moment which could be introduced by Se doping in the parent material  $\text{FeTe}_{0.92}$ . Our results show that substituting Se for Te may cause the system to possess possible magnetic fluctuations with the 2D nesting vector  $Q = (0.5, 0.5)$ . [1]W. Bao *et al.* Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 247001.

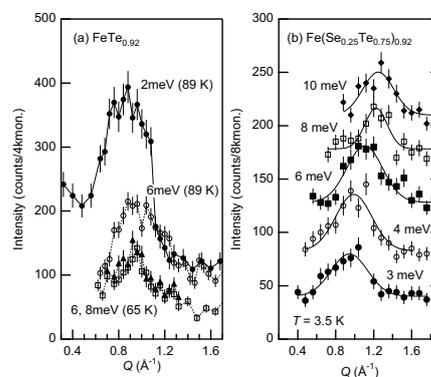


Fig. 1. (a) Inelastic scattering intensity for  $\text{FeTe}_{0.92}$ . (b) Inelastic scattering intensity for  $\text{Fe}(\text{Se}_{0.25}\text{Te}_{0.75})_{0.92}$  at 3.5 K.

1-2-6

Magnetic structure in FeTe<sub>0.92</sub>S. Iikubo<sup>1</sup>, M. Fujita<sup>2</sup>, S. Niitaka<sup>3</sup>, and H. Takagi<sup>3</sup><sup>1</sup>*Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu, Fukuoka 808-0196, Japan*<sup>2</sup>*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan*<sup>3</sup>*RIKEN (The Institute of Physical and Chemical Research), Wako, Saitama 351-0198, Japan*

The discovery of Fe-based superconductor has led to intensive studies on related superconductors including iron group. They possess a FeX (X=As, Se,Te) layer in their structure and their non-doped counterparts commonly exhibit an antiferromagnetic (AF) ordering with an adjacent structural phase transition from tetragonal to orthorhombic structure. A precise understanding of the magnetic properties among the related compounds would provide a useful guideline for understanding the superconductivity.

FeTe<sub>0.92</sub> shows the AF ordering at  $\sim 70$  K with a structural transition from a high-temperature tetragonal phase to a low-temperature monoclinic phase. Figure 1 (a) displays observed, calculated, and difference neutron diffraction patterns at 160 K. All the reflections of FeTe<sub>0.92</sub> at 160 K could be indexed in the  $P4/nmm$  symmetry and structure parameters were successfully refined from the powder diffraction. Inset of Fig. 1 (a) shows Fermi surface of FeTe from non-spin-polarized calculation with crystal parameters determined by our Rietveld analysis. This result is consistent to previous study[1] proposed that the Fermi surface structure of FeSe and FeTe, which causes AF magnetic ordering characterized by the 2D nesting vector  $Q = (0.5, 0.5)$  between the cylinder-like electron and hole Fermi surfaces.

At  $T = 8$  K, we observed several superlattice reflection shown in Fig. 1(b). This observation corresponds to the AF ordering with the ordering vector  $Q = (0.5, 0, 0.5)$ , indicating that the magnetic unit cell is  $\sim 2a \times a \times 2c$ , where  $a$  and  $c$  are the lattice parameters of the chemical unit cell.

Although the end compounds in Fe(Se<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)<sub>y</sub> and other FeAs based

system show quite different magnetic orderings from each other, the superconducting materials have the surprising common character of the proximity to an AF fluctuation with a 2D  $Q = (0.5, 0.5)$ [2]. This suggests that the mechanism of superconductivity in two systems may share some common features and especially that the AF correlation with 2D  $Q = (0.5, 0.5)$  may play an important role in the mechanism of superconductivity in Fe-based superconductors.

[1] A. Subedi, L. Zhang, D. J. Singh, and M. H. Du, Phys. Rev. B **78** (2008) 134514.  
[2] S. Iikubo, M. Fujita, S. Niitaka, and H. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 103704.

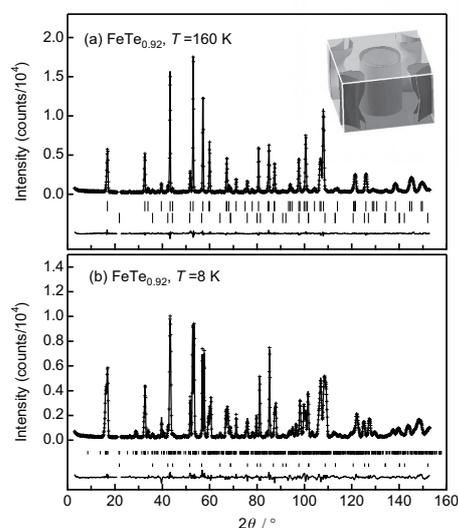


Fig. 1. The result of the Rietveld analysis at (a) 160 K and (b) 8 K. inset: Fermi surface of FeTe from non-spin-polarized calculation.

1-2-7

## Component dependence of magnetic moment in MnRh alloy

Matsuoka Y., Takasaki A.  
*Nara Women's University*

The magnetic states and the transformation temperatures of MnRh have large component dependence, and shows large hysteresis.

In the case of MnRh alloy with 60at.%Mn, the transformation from hard-ferromagnetic-like state with CsCl structure to soft-ferromagnetic-like state with CuAu-I structure begins around 250 K and finish around 70 K, and inverse transformation begin around 250 K and finish over 400 K.

MnRh alloy with 50at.%Mn shows transformation from antiferromagnetic state to paramagnetic or antiferromagnetic state. But detailed analysis of magnetic structure has not been performed except a few theoretical calculations.

We performed neutron powder diffraction measurements of Mn-Rh alloy with 60at.%Mn at 300 K and 15 K. The magnetic structure models of this alloy were estimated by the Rietveld analysis of neutron powder diffraction spectra.

As a result, MnRh alloy with 60at.%Mn is estimated to have ferromagnetic or antiferromagnetic structure at 300 K, and antiferromagnetic structure at 15 K. The directions of magnetic moments of Mn and Rh in CuAu-I phase are [110]. The moments of Mn and Rh are estimated to be  $3.3 \mu_B$  and  $1.0 \mu_B$ , respectively.

1-2-8

## Origin of Ferroelectricity induced by Proper-screw Magnetic Structure in Multiferroic Material CuCrO<sub>2</sub>

Minoru Soda<sup>1</sup>, Kenta Kimura<sup>2</sup>, Tsuyoshi Kimura<sup>2</sup>, Masato Matsuura<sup>1</sup> and Kazuma Hirota<sup>1</sup>

*1 Department of Earth and Space Science, Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-0043, 2 Division of Material Physics, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531*

Ferroelectricity induced by a noncollinear spin arrangement in TbMnO<sub>3</sub> has been investigated experimentally and theoretically.[1] The microscopic origin of such a ferroelectricity can be successfully explained by the spin-current and the inverse Dzyaloshinskii-Moriya mechanisms.[2] Very recently, however, spiral-magnetism-induced multiferroics where the above-mentioned mechanisms are not applicable have been found in some triangular lattice antiferromagnets (TLAs). Among them, CuFeO<sub>2</sub> and CuCrO<sub>2</sub> with a delafossite structure show ferroelectricity induced by proper-screw spiral magnetic structures.[3] A microscopic theory which relates the variation in the metal-ligand (d-p) hybridization with the spin-orbit coupling to the electric polarization has been applied by Arima to explain the proper-screw-spiral-induced ferroelectricity.[4] In the present work, the spin-polarized-neutron studies have been carried out on the multiferroic material CuCrO<sub>2</sub> to clarify the origin of the ferroelectricity in the multiferroic TLA.

CuCrO<sub>2</sub> undergoes an antiferromagnetic transition at  $T_N \sim 24$  K. The ferroelectricity with  $P // q$  has been observed at temperature  $T$  below  $T_N \sim 24$  K. A powder neutron diffraction study reported by H. Kadowaki et al. has indicated that CuCrO<sub>2</sub> has an out-of-plane 120 deg. magnetic structure below  $T_N$ . [5] However, our neutron results demonstrate that an incommensurate proper-screw magnetic structure of CuCrO<sub>2</sub> induces an electric polarization. Furthermore, we have carried out spin-polarized-neutron studies with applying the electric field to clarify the relationship

between the spin helicity and the electric polarization. By measuring the spin helicity of the magnetic reflection not only parallel to  $P$  but also not parallel to  $P$ , as shown in Fig. 1, we have clarified that the electric polarization of CuCrO<sub>2</sub> can be explained not by a conventional spin-current model but by a theoretical prediction proposed by Arima. This d-p hybridization model means that the spin helicity of the proper-screw magnetic structure as well as the oxygen location contribute to the ferroelectricity of CuCrO<sub>2</sub>. We have also found that the spin helicities of CuCrO<sub>2</sub> can be reversed by the reversal of an electric field in the multiferroic phase.

- [1] T. Kimura et al., *Nature* 426 (2003) 55.
- [2] H. Katsura, N. Nagaosa and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 057205.
- [3] T. Kimura, J. C. Lashley and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 220401(R)
- [4] T. Arima, *J. Phys. Soc. Jpn.* 76 (2007) 073702.
- [5] H. Kadowaki, H. Kikuchi and Y. Ajiro, *J. Phys.: Condens. Matter* 2 4485 (1990)

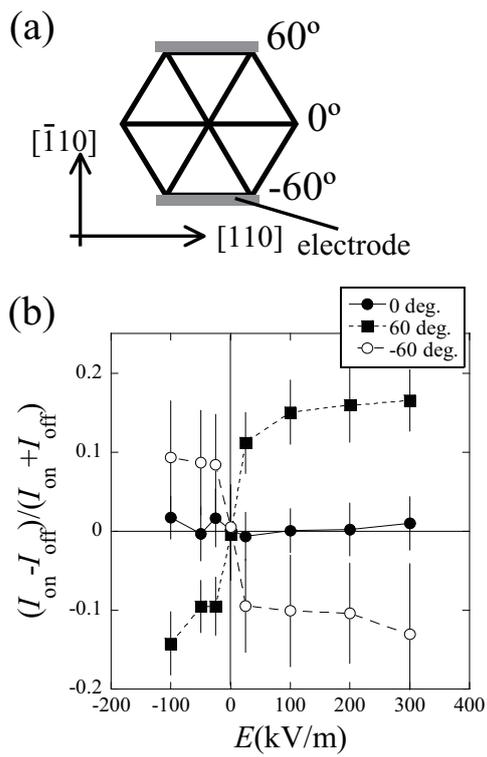


Fig. 1. Fig. 1(a) Relationship between the direction of E and Q-points. (b) E-dependence of the ratio of the spin helicity defined as  $(I_{\text{on}} - I_{\text{off}}) / (I_{\text{on}} + I_{\text{off}})$  at Q-points of 0, 60. and -60 deg.

1-2-8

1-2-9

## Spiral-plane Flop and Rearrangement of Magnetic Domain in Multiferroic Material CuCrO<sub>2</sub>

Minoru Soda<sup>1</sup>, Kenta Kimura<sup>2</sup>, Tsuyoshi Kimura<sup>2</sup>, and Kazuma Hirota<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Earth and Space Science, Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-0043, <sup>2</sup> Division of Material Physics, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531

Recently, a ferroelectricity induced by a noncollinear spin arrangement has been extensively investigated both experimentally and theoretically. Materials exhibiting such a ferroelectricity are known for “multiferroics,” in which a cycloidal magnetic ordering and a proper-screw magnetic ordering have been reported. In the cycloidal magnetic ordering type such as TbMnO<sub>3</sub>, the microscopic origin of the ferroelectricity can be explained by a spin-current model or the inverse Dzyaloshinskii-Moriya (DM) mechanism. As to the proper-screw magnetic ordering type such as CuCrO<sub>2</sub>, on the other hand, Arima proposed an idea that a d-p hybridization due to the spin-orbit coupling induces the electric polarization P for such a noncollinear magnetic ordering in a low-symmetry crystal.[1]

The compound chosen in this study is one of the multiferroic TLAs, CuCrO<sub>2</sub>, whose Cr<sup>3+</sup> ions (S=3/2) form a triangular lattice. In CuCrO<sub>2</sub>, ferroelectricity with P//q has been observed at temperature T below T<sub>N</sub>~24 K, where an incommensurate proper-screw spiral magnetic order. As in other spiral-magnetism-induced multiferroics such as TbMnO<sub>3</sub>, a first-order magnetoelectric (ME) phase transition occurs in CuCrO<sub>2</sub>, where the direction of P is flopped from the [110] to the [1-10] direction by applying H~5.3 T along [1-10].[2] In this study, we use a neutron scattering technique to examine the origins of the ME effects observed in CuCrO<sub>2</sub>.

We revealed that the application of magnetic fields causes a transition from the proper-screw magnetic ordered state into a cycloidal one, as shown in Fig. 1. The transition is associated with a ferroelectric po-

larization flop, i.e., gigantic magnetoelectric effects. Such a transition between two ferroelectric phases with different-types of spiral structures has never been observed in known multiferroics. In addition, we found that the ferroelectric character of the cycloidal phase in magnetic fields cannot be explained by the above well established mechanisms. This means that the cycloidal-induced ferroelectricity of CuCrO<sub>2</sub> is distinct from that in known spiral-magnetism-induced multiferroics. Furthermore, we have found that the distribution of the magnetic domains is strongly affected by a magnetic-field-cooling procedure below a characteristic temperature T\*~16 K, which contributes to the ferroelectric polarization. The direct experimental evidence that the ferroelectric polarization is controlled with the magnetic domains has never been reported.

[1] T. Arima, J. Phys. Soc. Jpn. 76, 073702 (2007).

[2] K. Kimura et al., Phys. Rev. Lett. 103, 107201 (2009).

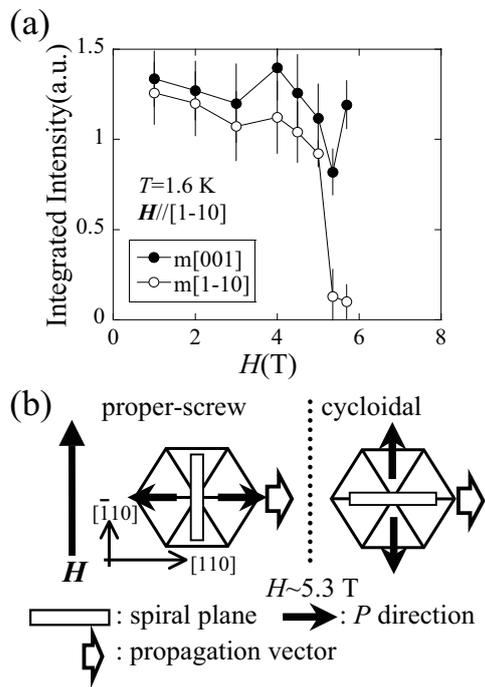


Fig. 1. Fig. 1(a) H-dependence of the integrated intensity of magnetic reflections. (b) Spiral-plane flop from proper-screw magnetic structure to cycloidal one with increasing  $H$ .

1-2-9

1-2-10

## Neutron diffraction study on antiferromagnetism of alkali-metal clusters in sodalite

T. Nakano<sup>1</sup>, A. Hanazawa<sup>1</sup>, M. Matsuura<sup>2</sup>, K. Hirota<sup>2</sup>, and Y. Nozue<sup>1</sup><sup>1</sup>Department of Physics, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan<sup>2</sup>Department of Earth and Space Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan

Ordered magnetic states have been found in alkali-metal clusters generated in regularly arrayed nano-cages of zeolite crystals. These magnetisms are fascinating because no magnetic element is contained. The magnetic moments arise from *s*-electrons confined in the clusters, and the ordered magnetic states are realized by their mutual interaction. Sodalite is one of the aluminosilicate zeolites, where  $\beta$ -cages with the inside diameter of  $\simeq 7 \text{ \AA}$  are arrayed in a bcc structure.  $\text{Na}_4^{3+}$  and  $\text{K}_4^{3+}$  clusters can be incorporated in  $\beta$ -cages. It is known that these clusters show antiferromagnetism below respective Néel temperatures  $T_N = 48$  and  $\simeq 70 \text{ K}$  [1]. We performed neutron powder diffraction study with temperature varying between 4 and 300 K by utilizing 5G-PONTA installed at the JRR-3 Reactor of JAEA.

Figure 1 shows the 001 Bragg peak of Na clusters in sodalite measured at 4 K and 56 K. Although this Bragg peak is forbidden from the crystal structure, the peak clearly appears below the  $T_N$  of about 50 K. Therefore, this peak is assigned to a magnetic Bragg peak. The temperature dependence of the integrated intensity of this peak was well explained by phenomenological equation of an order parameter in a three dimensional Heisenberg model. We succeeded in observing also the 111 magnetic Bragg peak at 4 K. The width of these Bragg peaks are almost same as that given by the resolution of the diffract meter. Hence, the antiferromagnetism of alkali-metal clusters in sodalite can be regarded as a long-range order (LRO). This is the first direct observation of magnetic LRO by neutron diffraction in *s*-electron systems as far as we know. The magnetic structure is determined as a simple one where the electron spin of the body center cluster and that of

the corner cluster are aligned with antiparallel. We are, however, not sure about the easy axis. We evaluated the magnetic form factor from the obtained magnetic and nuclear Bragg peaks. Recently, Nakamura *et al.* have performed *ab initio* calculations and derived maximally localized Wannier orbitals which correspond to the *s*-like electron confined in the  $\beta$ -cage. We calculated the form factor of their Wannier orbital and compared with our experimental results. The agreement between them was fairly good indicating that we succeeded for detecting the magnetic diffraction from the *s*-like cluster orbital of nanoclusters.

## References

- [1] V. I. Srdanov *et al.*, PRL **80** (1998) 2449.  
 [2] K. Nakamura *et al.*, PRB **80** (2009) 174420.

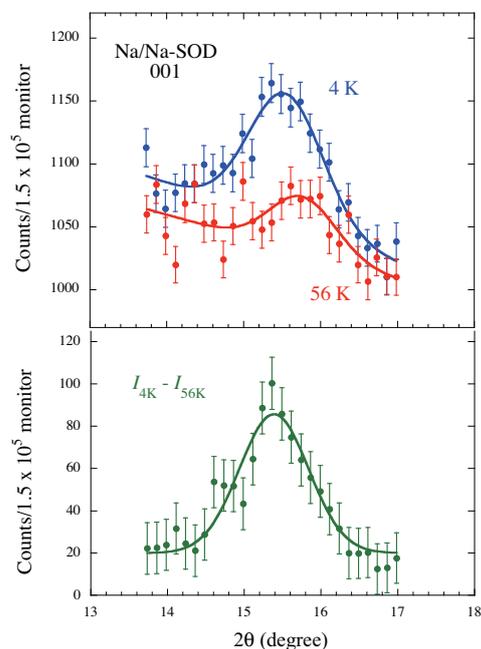


Fig. 1. 001 Bragg peak of Na clusters in sodalite measured by neutron powder diffraction at 4 K and 56 K

1-2-11

Non-magnetic-ion substitution in geometrically frustrated systems  
 $M_2(OD)_3X$  [M=Co,Fe,Ni,Mn; X=Cl,Br]

X. G. Zheng, M. Hagihala, M. Fujihala  
*Department of Physics, Saga University*

Geometrically frustrated magnetic materials show novel magnetic properties because of their lattice geometry. The lattice geometries responsible for frustration are generally triangular lattice, kagome lattice, and pyrochlore lattice. Of particular recent interest are the rare-earth pyrochlore compound materials, in which the magnetic ions form networks of corner-shared tetrahedrons and the frustration of spin-spin interactions engenders spin ice states, unconventional spin glass states, and exotic spin liquid states.

In recent years, we identified unconventional magnetic transitions in a transition metal hydroxyhalogenide series of deformed pyrochlore compounds  $M_2(OH)_3X$ , where M represents a d-electron transition metal magnetic ion such as  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ , and  $Mn^{+2}$ , and X represents halogen ions of Cl<sup>-1</sup>, Br<sup>-1</sup>, or I<sup>-1</sup>. Much of these metal hydroxyhalogenides were found originally in natural minerals. This material category presents a complete series for spins  $S=1/2$  to  $S=5/2$ . In particular, clinoatacamite,  $Cu_2(OH)_3Cl$ , showed unconventional magnetic transitions at  $TN_1 = 18.1$  K with a very small entropy release,  $TN_2 = 6.4$  K and  $TN_3 = 6.2$  K, with co-existing order and spin fluctuation. The nature of the  $TN_1 = 18.1$  K phase remains largely unknown and attracts much interest. Furthermore, it is the first example of the  $S = 1/2$  Heisenberg quantum spin on a pyrochlore lattice and the parent compound for the substituted “perfect kagome lattice” of herbertsmithite  $ZnCu_3Cl_2(OH)_6$ , which exhibits spin liquid behavior.

The pyrochlore compounds  $M_2(OH)_3X$  can be viewed as alternatively stacked layers

of As kagome lattice planes and triangular lattice planes consisted by the magnetic ions. As is demonstrated in herbertsmithite  $ZnCu_3Cl_2(OH)_6$ , substitution of the magnetic ions on the triangular lattice planes by nonmagnetic Zn etc. can artificially produce a new kagome lattice for the magnetic ions. We have thus tried such non-magnetic substitution in the  $Co_2Cl(OH)_3$  system. We observed by magnetic susceptibility measurements that partial substitution of magnetic Co by nonmagnetic Zn drastically reduced the magnetic transition temperature. With a substitution ratio near 25% in  $Co_3ZnCl_2(OH)_6$  no sharp transition was seen from the magnetization data.

Therefore, we performed neutron powder diffraction experiments using samples of  $(Co_{1-x}Zn_x)_2Cl(OH)_3$  with x ranging from 0 to 0.4. The experiments were performed, respectively, with a wavelength of 1.8264 Å using a Kinken powder diffractometer, HERMES, of the Institute for Materials Research (IMR), Tohoku University, installed at the JRR-3M reactor at the Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI), Tokai. The collected neutron data were refined using the program Fullprof suite based on Rietveld refinement. We found that selective substitution of the Co ions on the triangular lattice planes was realized in the  $(Co_{1-x}Zn_x)_2Cl(OH)_3$ . For x near 0.25, a kagome lattice of  $S=3/2$  Co was realized. No magnetic transition was seen until the experimentally reachable 1.5 K, suggesting the enhanced frustration and possible spin liquid state in kagome lattice  $Co_3ZnCl_2(OH)_6$ .

Data analysis is still in progress and the detailed results will appear in a submitted paper to a physics journal.

1-2-12

Low temperature magnetism and spin fluctuation in atacamite-type Ni<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl

M. Hagihala<sup>1</sup>, M. Fujihala<sup>1</sup>, X. G. Zheng<sup>1</sup>, Y. Oohara<sup>2</sup>  
<sup>1</sup> Department of Physics, Saga University; <sup>2</sup> ISSP, Univ. of Tokyo

A long-range order in magnets must reportedly be fully frozen to become static. Nevertheless, we recently observed an exotic dynamic antiferromagnetic state in atacamite-type Ni<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl with a  $\mu$ SR study although magnetic susceptibility and specific heat measurements clearly suggested a long-range order occurring below  $T_N=4$  K (1). Therefore, we further investigated this exotic state using neutron scattering.

Ni<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl belongs to the material category of the hydroxyhalide M<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>X (M: 3d magnetic ions Cu, Ni, Co, Fe or Mn, X: Cl, Br, I), which are discovered by us to be a new geometrically frustrated materials series (2-4). Atacamite-type Ni<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl is the S=1 spin system on the deformed pyrochlore lattice. We performed neutron diffraction measurements using Ni<sub>2</sub>(OD)<sub>3</sub>Cl with the High Energy Resolution and High Q Resolution Triple-Axis Spectrometers HER and HQR, respectively, of the Institute for Solid State Physics, Tokyo University, installed at the experimental port of JRR-3 (JAEA).

The neutron diffraction pattern unambiguously demonstrates the development of a long-range antiferromagnetic order. Shown in Fig. 1 are the neutron diffraction patterns for Ni<sub>2</sub>(OD)<sub>3</sub>Cl powder sample at 10 K and 1.5 K, respectively, in which the antiferromagnetic reflection peaks are marked by the circles and triangles. The two kinds of magnetic peaks appeared at slightly different temperatures below  $T_N=4$  K, as illustrated by the inset plot. The ordering of Ni<sup>2+</sup> spins is clearly of a long range order, judged from the peak width as compared with the lattice diffraction peaks.

Therefore, we clearly demonstrated a dy-

namic magnetic order in a new magnetic material Ni<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl. The short characteristic fluctuation time of 10<sup>-7</sup> s witnessed by  $\mu$ SR and the long range order nature evidenced by neutron diffraction present a challenge to the current understanding of magnetic ordering. We believe further studies of Ni<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl engender innovation of our knowledge related to magnetism.

## References

- (1) X. G. Zheng, M. Hagihala, K. Nishiyama, T. Kawae: *Physica B* 404, 677-679 (2009).
- (2) X. G. Zheng et al. *Phys. Rev. B* 71, 174404 (2005); *ibid.* 71, 052409 (2005); X.G. Zheng, M. Hagihala, T. Kawae, and C.N. Xu, *ibid.* 77, 024418 (2008).
- (3) X.G. Zheng et al., *Phys. Rev. Lett.* 95, 057201 (2005); X.G. Zheng, T. Kawae, H. Yamada, K. Nishiyama, and C.N. Xu, *ibid.* 97, 247204 (2006).
- (4) M. Hagihala, X.G. Zheng, T. Toriyi, and T. Kawae, *J. Phys. Condens. Matter.* 19, 145281 (2007).

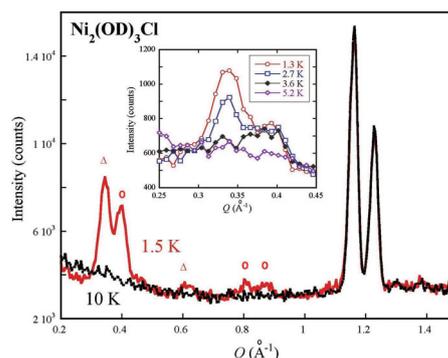


Fig. 1. Fig. 1 Neutron diffraction patterns for Ni<sub>2</sub>(OD)<sub>3</sub>Cl powder sample at 10 K and 1.5 K, respectively.

1-2-13

Inelastic neutron scattering study on crednerite  $\text{CuMnO}_2$ 

K. Hayashi, R. Fukatsu, T. Nozaki, and T. Kajitani

*Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai, 980-8579*

Triangular lattice antiferromagnets have received considerable attention in recent years due to the presence of extraordinary magnetic properties. In more than a decade, the crystal structure and the magnetic properties of delafossite-type oxide  $\text{CuFeO}_2$  have been extensively studied. At room temperature, the crystal structure of the  $\text{CuFeO}_2$  belongs to the rhombohedral space group ( $R\bar{3}m$ ), and  $\text{Fe}^{3+}$  ions form the equilateral triangular lattice parallel to the  $ab$ -plane. Recently we performed the inelastic neutron scattering measurements for the  $\text{CuFeO}_2$ , and found the quasielastic neutron scattering (QNS) peak due to the spin-liquid phase between Néel temperature (10.5 K) and 100 K [1]. In contrast to the  $\text{CuFeO}_2$ , the  $\text{CuMnO}_2$  has a crednerite structure belonging to the monoclinic space group ( $C2/m$ ) at room temperature. The Jahn-Teller effect causes the distortion of  $\text{MnO}_6$  octahedra, and  $\text{Mn}^{3+}$  ions form anisotropic triangular lattice. In the  $\text{CuMnO}_2$  system, antiferromagnetic ordering is realized below 65 K [2]. In this study, we performed the inelastic neutron scattering measurements for the  $\text{CuMnO}_2$  to investigate whether the spin-liquid phase appears in the anisotropic triangular lattice.

Inelastic neutron scattering measurements were carried out by the use of a cold neutron spectrometer, AGNES. A wave length of the incident neutron was 4.22 Å. The energy value of the scattered neutron was determined by the time-of-flight method. The energy resolution was about 0.1 meV in the present experimental condition. The data acquisition time was about 20 h. Powder  $\text{CuMnO}_2$  sample was synthesized by the solid state reaction method as described elsewhere.

Figure 1 shows the contour map of the inelastic neutron scattering intensity,

$S(|Q|, E)$ , on the  $\text{CuMnO}_2$  powder at 70 K. The vertical axis is the energy transfer values  $E$  and the horizontal axis is the wave number  $|Q|$ . Although the QNS peak is found on both the  $\text{CuMnO}_2$  and  $\text{CuFeO}_2$  at around Néel temperature, the  $|Q|$ -dependence of the QNS peaks is quite different. The QNS peak of the  $\text{CuFeO}_2$  appears in the whole  $|Q|$  range, and the intensity and the half-width oscillate as a function of  $|Q|$  [1]. On the other hand, the QNS peak of the  $\text{CuMnO}_2$  appears only at the specific  $|Q_0|$  ( $|Q_0| \sim 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ ). The magnetic structure of the  $\text{CuMnO}_2$  is characterized by the propagation vector  $q = \{-1/2, 1/2, 1/2\}$  [2] and the absolute value of the propagation vector  $|q|$  is about  $1.41 \text{ \AA}^{-1}$ , which is equal to  $|Q_0|$ . Thus we conclude that the origin of the QNS peak of the  $\text{CuMnO}_2$  should be the antiferromagnetic spin fluctuation and the spin-liquid phase would not appear on the anisotropic triangular lattice antiferromagnet  $\text{CuMnO}_2$ .

**References**

- [1] K. Hayashi *et al.*: Phys. Rev. B **80** (2009) 144413.
- [2] F. Damay *et al.*: Phys. Rev. B **80** (2009) 094410.

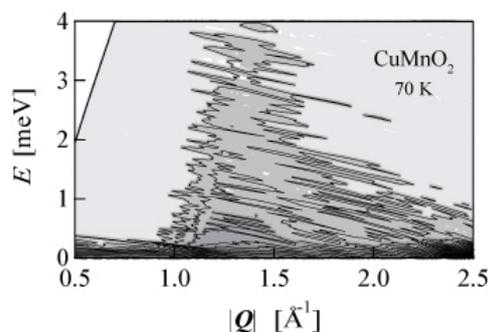


Fig. 1. Intensity contour map of inelastic neutron scattering on the  $\text{CuMnO}_2$  powder at 70 K.

1-2-14

## Long-Time Variation of Magnetic Structure in PrCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>

(A) K. Motoya, (A) T. Moyoshi and (B) T. Shigeoka  
 (A) Tokyo University of Science, (B) Yamaguchi University

Recently, long-time variation of magnetic structure has been observed in a non-diluted uniform magnet CeIr<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>.<sup>(1)</sup> This material shows successive magnetic transitions in zero magnetic field and multi-step metamagnetic transitions at relatively low magnetic field. These observations suggest that the frustrating magnetic interactions cause the long-time variation of magnetic structure in a material without random magnetic interactions. We have searched for other materials which show similar long-time variation of magnetic structure. We have found two intermetallic compounds PrCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and TbNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. In this report, we present a preliminary result on PrCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

Previous neutron diffraction study<sup>(2)</sup> found three different magnetic phases below T<sub>N</sub>=30K. For all these phases, the magnetic moments of Pr atoms on the same (001) plane align ferromagnetically parallel or antiparallel to the c-axis. Therefore, the magnetic propagation vector is given as  $k=(0,0,k)[2\pi/c]$ . For T<T<sub>1</sub>=9 K, the sequence of ferromagnetic planes is +++ which corresponds to the propagation vector of k=1 (C-phase). It transforms to the incommensurate structure with k=0.926 at T<sub>1</sub>(IC<sub>1</sub>-phase). Above T<sub>2</sub>=17 K, another incommensurate structure with k=0.777 develops and persists up to T<sub>N</sub> (IC<sub>2</sub>-phase).

Time-resolved neutron scattering measurements were conducted using the 4G triple-axis spectrometer. Figure 1 shows the time evolutions of neutron scattering patterns from (a) the C-phase and (b) the IC<sub>1</sub>-phase at T=10 K after cooled from 11 K. The amplitude of the C-phase signal increases with time whereas the amplitude of the IC<sub>1</sub>-phase signal decreases. Neither the center position nor the width of each signal changes with time.

Time variation measurements of these sig-

nals were made at various temperatures. Clear time variations of magnetic scattering intensity exist in the narrow temperature range around T<sub>1</sub>.

We have shown that magnetic Bragg peaks corresponding to different types of magnetic structures coexist near the transition temperatures and the amplitudes of these peaks vary with time after the change of sample temperature.

We note that only the amplitude of Bragg peaks vary with time. Neither the position nor the line width showed appreciable time variation. These results indicate that we have observed the change of the volume fractions of two different magnetic phases same as the case of previously studied material CeIr<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>. It should be noted that in the present materials time variations have been observed only in narrow temperature range around the commensurate to incommensurate transition temperatures.

(1) K. Motoya et al. J. Phys. Conf. Series:100 (2010) 032048.

(2) T. Shigeoka et al.: J. Mag. Mag. Mater. 70 (1987) 239.

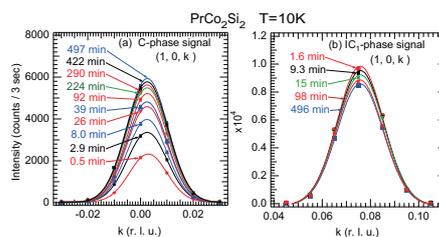


Fig. 1. Time evolutions of neutron scattering patterns from (a) the C-phase and (b) the IC<sub>1</sub>-phase of PrCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> measured at 10 K after cooled from 11 K.

1-2-15

## High energy-resolution inelastic neutron scattering study of the Cu<sub>3</sub> molecular magnet

Kazuki Iida and Taku J Sato

*Neutron Scattering Laboratory, Institute for Solid State Physics, University of Tokyo*

Molecular nanomagnets have shown a lot of macroscopic quantum phenomena. One of that phenomena was the half-step magnetization change with hysteresis, observed in the Cu<sub>3</sub> triangular spin cluster [1]. The origin of the half-step change is thought to be a Dzyaloshinsky-Moriya interaction, whereas the hysteresis is to be a long life-time of the spin state. To confirm the theoretical model, we performed inelastic neutron scattering experiments [2].

We used the cold neutron triple axis spectrometer, HER. A powder sample was cooled in the closed-cycle <sup>3</sup>He refrigerator.

Figure 1 shows that the inelastic intensities of magnetic excitations in Cu<sub>3</sub> at  $|Q| = 0.95 \text{ \AA}^{-1}$  and various temperatures. From the theoretical model, we introduce the spin Hamiltonian containing the exchange and Dzyaloshinsky-Moriya interaction. Using this model Hamiltonian, observed inelastic spectra can be well reproduced at very wide temperature-range. From this result, we successfully determined the energy levels of the Cu<sub>3</sub> spin cluster.

Additionally, the inelastic peaks were observed even at very high temperatures as 50 K. This suggests extraordinary weak coupling between phonons, and spin states in the Cu<sub>3</sub> cluster, compared to the other known molecular nanomagnets.

In summary, we have determined the energy levels of the Cu<sub>3</sub> cluster, and observed the 'rigid' magnetic peaks.

[1] K. Y. Choi, Y. H. Matsuda, H. Nojiri, U. Kortz, F. Hussain, A. C. Stowe, C. Ramsey, and N. S. Dalal, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 107202 (2006).

[2] K. Iida and T. J Sato, arXiv 1005.3975.

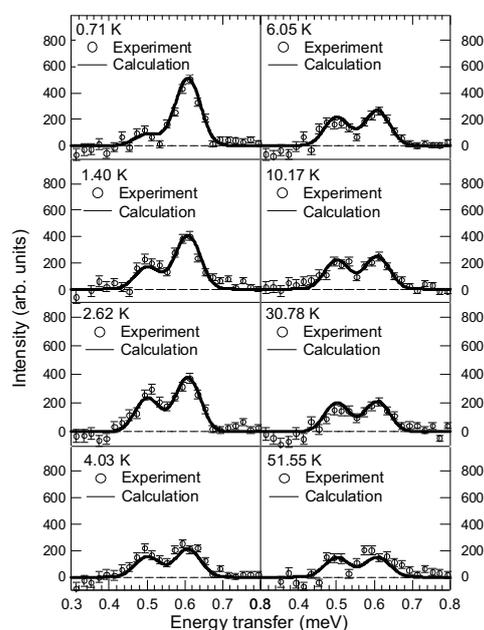


Fig. 1. Comparison with magnetic inelastic intensities of  $|Q| = 0.95 \text{ \AA}^{-1}$  at various temperatures and calculation results.

1-2-16

Substitution Effect of Ga for Mn on Magnetic and Dielectric Properties of Multiferroic  $\text{YMn}_2\text{O}_5$

H. Kimura<sup>1</sup>, Y. Sakamoto<sup>1</sup>, M. Fukunaga<sup>1</sup>, Y. Noda<sup>1</sup>, N. Abe<sup>1</sup>, T. Arima<sup>1</sup> and H. Hiraka<sup>2</sup>

<sup>1</sup>IMRAM, Tohoku University

<sup>2</sup>IMR, Tohoku University

$\text{YMn}_2\text{O}_5$  is famous for showing a colossal magnetoelectric effects. Since ferroelectric phase in this material arises concomitantly at the magnetic phase transition, it was believed that the electric polarization is driven by  $\text{Mn}^{4+}$  and  $\text{Mn}^{3+}$  spins.  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  involves edge-shared  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  octahedral chain running along  $c$ -axis, and a pair of  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_5$  pyramids bridging  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  chains. In this configuration, the cycloidal  $\text{Mn}^{4+}$  spin structure in  $bc$ -plane can give the electric polarization due to antisymmetric exchange expressed by  $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ . On the other hand, zig-zag antiferromagnetic (AF) chain in  $ab$ -plane may also produce the electric polarization by symmetric exchange striction with  $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  interaction.

To clarify which exchange interaction ( $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$  and  $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ ) is essential for the ferroelectricity, we substituted non-magnetic Ga ion for magnetic Mn ion in  $\text{YMn}_2\text{O}_5$ . Substitution by  $\text{Ga}^{3+}$  dilutes  $\text{Mn}^{3+}$  spins, which makes the magnetic interaction in zig-zag AF chain weakened.

Temperature dependence of magnetic propagation wave vector was measured at triple-axis spectrometer AKANE. Simultaneous measurements of dielectric constant and microscopic magnetism were performed at FONDER diffractometer.

Figure shows the dielectric and magnetic phase diagram as a function of  $\text{Ga}^{3+}$  substitution, determined by neutron magnetic diffraction and dielectric measurements. The phase diagram shows that the dilution of  $\text{Mn}^{3+}$  spins suppresses the intermediate commensurate magnetic (CM) phase where the large electric polarization arises. On the contrary, the incommensurate magnetic phase at the lowest temper-

ature (LT-2DICM phase) survives in higher  $\text{Ga}^{3+}$  concentration, where the weak electric polarization arises. These results indicate that the ferroelectricity in this system comes from both and interactions, the former is given by zig-zag AF chain involving  $\text{Mn}^{3+}$  spins and the latter is given by the cycloidal  $\text{Mn}^{4+}$  spin structure which is hardly affected by the dilution of  $\text{Mn}^{3+}$  spins.

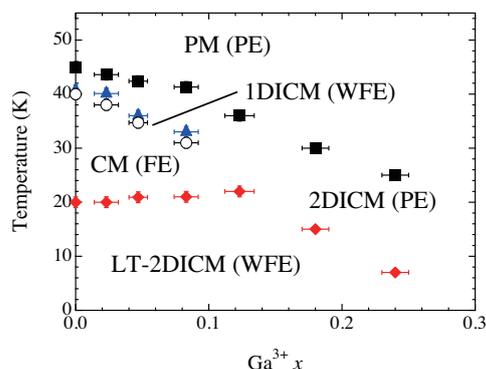


Fig. 1. Dielectric and Magnetic phase diagram of  $\text{YMn}^{4+}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x)^{3+}\text{O}_5$

1-2-17

Reinvestigation of the magnetic structure in L10-type MnPt powder samples

Keiichi Ogita, Izumi Tomeno and Yorihiko Tsunoda

School of Science and Engineering, Waseda University, 3-4-1 Ohkubo Shinjuku Tokyo 169-8555

The magnetic structure of MnPt powder samples at room temperature reported by previous authors does not coincide in the spin direction. The early works<sup>1-3</sup> reported that the Mn spins are parallel to the *c*-axis (Type-A). Severin et al, however, reported that the Mn spins are within a *c*-plane at the room temperature. (Type-B).<sup>4</sup> Since the MnPt thin films are applied to the pinning of the ferromagnetic sheet in the GMR device, the direction of the magnetic moment around room temperature in MnPt fine particles which have large surface fraction would be significant for both fundamental physics and practical applications.

The MnPt powdered samples were prepared and separated in order of sizes using several sieves into the sample 1 ( the diameter  $R_1 < 20 \mu\text{m}$  ), sample 2 ( $20 \mu\text{m} < R_2 < 38 \mu\text{m}$  ), sample 3 ( $38 \mu\text{m} < R_3 < 56 \mu\text{m}$  ), sample 4 ( $56 \mu\text{m} < R_4 < 106 \mu\text{m}$  ) and sample 5 ( $R_5 > 106 \mu\text{m}$  ). Since Severin et al used the maximum particle sizes of approximately  $50 \mu\text{m}$ , the sample 3 is comparable size with their samples. Neutron scattering measurements were performed at the T1-1 triple axis spectrometer.

What we are concerned here is only the direction of Mn magnetic moments in the *c*-plane, the type-A or the type-B structures, at room temperature. We can easily distinguish these two types of structures using the intensity ratio of the pure magnetic peaks  $I(100) / I(101)$  because of the large tetragonality of the lattice  $c/a = 0.915$ . After the corrections of the Lorentz factor and the magnetic form factor, the expected intensity ratios for the type-A and type-B structures are 3.10 and 1.04, respectively.

The experimental data obtained for the sample 1 ( $R_1 < 20 \mu\text{m}$  ) and the sample 5 ( $R_5 > 106 \mu\text{m}$  ) are given in Fig.1-a) and Fig.1-b). The ratios of the observed in-

tegrated intensities for the sample 1 and the sample 5 are 3.03 and 3.04, respectively. The ratios for other samples also show the similar values. Thus, all our data support the type-A structure independent of the particle sizes. Since the sample 1 is already far smaller than that of Severin et. al, it is hard to ascribe the causes of the difference to be the size effect or the surface effect.

- 1) A.F.Andresen et al: Philos. Mag. 11 (1965) 1245
- 2) L.Pal et al: J. Appl. Phys. 39 (1968) 538.
- 3) E.Kren et al: Phys. Rev. 171 (1968) 574.
- 4) C.S.Severin et al: J. Appl. Phys. 50 (1979) 4259.

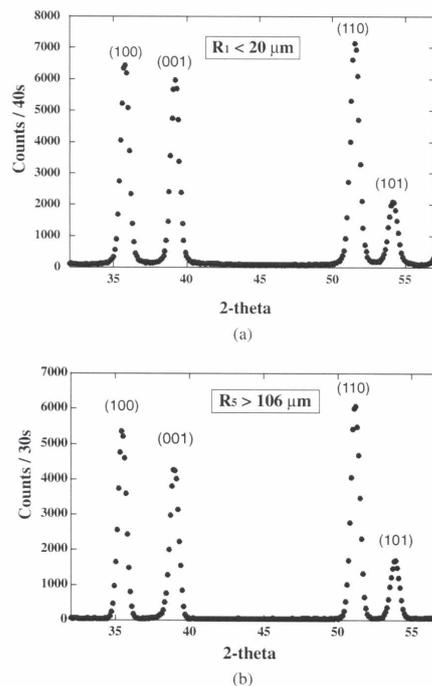


Fig. 1.

1-2-18

High Temperature Multiferroic State in RBaCuFeO<sub>5</sub>(R=Y, Lu and Tm)

Y. Yasui, Y. Kawamura, S. Tatematsu, M. Sato and K. Kakurai\*

*Dept of Phys., Nagoya Univ., \*JAEA*

Materials with magnetic and ferroelectric coexisting orders are called multiferroics, and have been actively studied with interest in both fields of basic and applied sciences. In particular, systems with a strong magnetoelectric coupling and/or with large magnetic and ferroelectric moments attract much interest from the view point of technical application, because their electric polarizations (magnetic-ordering patterns) can be controlled by the external magnetic field (electric field), and it is quite desirable to find multiferroic systems above room temperature. Such a system is not known, at least, in zero magnetic field.

The ferroelectricity induced by an incommensurate magnetic order at about 230K have been reported by Kundys et al. for YBaCuFeO<sub>5</sub> with an oxygen-deficiency ordered perovskite structure [1]. Stimulated by this work, we have measured magnetic and ferroelectric properties of RBaCuFeO<sub>5</sub> (R=Y, Lu and Tm), and also carried out neutron powder diffraction studies of TmBaCuFeO<sub>5</sub> using the triple axis spectrometer T1-1 installed at JRR-3 [2].

From the temperature (T) dependences of the magnetic susceptibility, two magnetic transitions were found at TN1 and TN2 for each system of YBaCuFeO<sub>5</sub> and LuBaCuFeO<sub>5</sub>. TN1~455K and 475 K and TN2~180K and 178 K, respectively. Measurements of the dielectric susceptibility and/or pyroelectric current (electric polarization) have shown that the ferroelectric transition occurs at ~TN2. From the analyses of the reflection angles of the powder neutron diffractions, magnetic superlattice reflections were found to appear at the reciprocal points of (h/2, k/2, l/2) with odd values of h k l at TN1 with decreasing T, and at TN2, additional reflections appear at the reciprocal points of (h/2, k/2, l/2+ $\delta$ ) with odd values of h k l and  $\delta \sim 0.1$ . Al-

though details of this modulated structure have not been identified, we can find that magnetic moments couple with the electric polarization, and that ferroelectricity is induced by the magnetic transition to the incommensurate magnetic structure at TN2.

Figure 1 shows the T dependence of the electric polarization P obtained for TmBaCuFeO<sub>5</sub> by measuring the pyroelectric current. We have confirmed the sign reversal of electric polarization, when the sample was cooled under the reversed electric field. In Fig. 2, the integrated intensities of 1/2 1/2 1/2 and 1/2 1/2 1/2+ $\delta$  ( $\delta \sim 0.1$ ) reflections obtained by neutron diffraction studies are shown against T, where we can find that the magnetic transition to the modulated structure takes place at TN2=260 K, indicating again that the ferroelectric polarization appears simultaneously with this magnetic transition. We also add that in the dielectric susceptibility-temperature curve, a rather broad peak centered at about 260 K is superposed, indicating the gradual nature of the ferroelectric transition of TmBaCuFeO<sub>5</sub>. This characteristic is consistent with the behavior of the T-dependence of the integrated intensity of the 1/2 1/2 1/2+ $\delta$  ( $\delta \sim 0.1$ ) reflection in Fig. 2. Interesting points is that the finite polarization of TmBaCuFeO<sub>5</sub> appears, with decreasing T, at a temperature as high as the melting point of ice.

## References

- [1] B. Kundys et al.: Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 072506.
- [2] Y. Kawamura et al. : J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) in press.

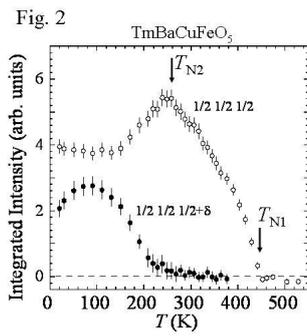
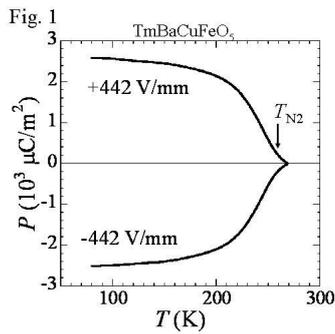


Fig. 1. Fig. 1. T dependence of the electric polarization obtained for  $\text{TmBaCuFeO}_5$  is shown. Fig.2. Integrated intensities of the  $1/2 \ 1/2 \ 1/2$  and  $1/2 \ 1/2 \ 1/2 + \delta$  magnetic reflections of  $\text{TmBaCuFeO}_5$  are plotted.

1-2-18

1-2-19

## Neutron diffraction study in triangular spin tube CsCrF4

T. Masuda and H. Manaka

*ISSP, the university of Tokyo, Kagoshima University.*

Theoretical study in 1D chain of antiferromagnetic triangular spins, “spin tube”, predicts RVB-like spin liquid state with resonating spin dimers [1]. Spin correlation decays exponentially and finite spin gap opens at  $q=\pi$  in the magnetic excitation [2]. Further theoretical study suggests an exotic phase such as Tomonaga Luttinger Liquid with chiral order by applying magnetic field or by introducing lattice distortion [3]. Very recently an ideal candidate of the triangle spin tube CsCrF4 [4] was discovered. Cr<sup>3+</sup> ions with localized  $S=3/2$  spins forms equilateral triangles in the *a-b* plane and they form 1D chain in the *c* direction. The measured bulk properties including magnetic susceptibility and heat capacity were consistent with typical behaviors of the spin tube [4]. Hence we study the neutron diffraction study in CsCrF4 to reveal the ground state of triangular spin tube.

In April 2009 we performed the initial neutron diffraction experiment on powder crystalline sample with reasonable quality. We used 5G beamline with collimation setup open-80'-sample-PG-80'-open. Neutron energy is fixed at 14.7meV and sapphire filter is installed to eliminate high energy neutrons. ORANGE type cryostat was used to achieve low temperature.

We measured diffraction pattern at  $T = 1.5$  K and 10 K. To our surprise unidentified peaks were observed at 1.5K at  $2\theta \sim 19^\circ$ ,  $22^\circ$ , and  $25^\circ$  as indicated by red solid curves in the Figure. Then we measured the temperature dependence and we found that the peaks seemed to behave as order parameter with the critical temperature of 4K. The results indicated the magnetic order, which is totally contradicts previous scenario discussed in Ref.[4]. Hence we prepared new powder sample with special care and performed the second neutron

experiment in March 2010. The black curve is the new data. Obviously all the peaks were safely indexed and no magnetic peaks were found. This means no magnetic order down to 1.5K and we conclude that spin liquid is realized in triangular spin tube CsCrF4.

[1] K. Kawano, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 66, 4001 (1997).

[2] S. Nishimoto, et al., Phys. Rev. B 78, 054421 (2008).

[3] M. Sato, et al., Phys. Rev. B 75, 014411 (2007).

[4] H. Manaka, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 78, 093701 (2009).

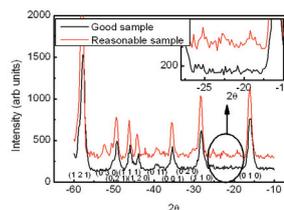


Fig. 1. Neutron diffraction in CsCrF4.

1-2-20

## Spin excitations in pyrochlore lattice

K. Tomiyasu(A), M. Matsuda(B), H. Ueda(C), A. Yamamoto(D)

(A)Tohoku Univ., (B)JAEA, (C)ISSP Univ. Tokyo, (D)RIKEN

We measured spin excitations in geometrically frustrated magnets  $\text{HgCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{Tl}_2\text{Rh}_2\text{O}_7$  on HER and PONTA, respectively. We did not use HQR in this year because of the unplanned shutdown of reactor.

The 4 g of  $\text{HgCr}_2\text{O}_4$  powder sample and 1 g of  $\text{Tl}_2\text{Rh}_2\text{O}_7$  one were used. Both the materials include nuclei with high absorption coefficients (Hg 372 barn and Rh 145 barn). The experiments aimed not only to study frustration effect but also to try to obtain significant signals from such a kind of powder samples. Magnetic ions are  $\text{Cr}^{3+}$  ( $S=3/2$ ) and  $\text{Rh}^{4+}$  ( $S=1/2$ ).

As the results, we succeeded in obtaining the clear  $S(Q,E)$  pattern for  $\text{HgCr}_2\text{O}_4$ , as shown in Figure. Double peaks are observed along the horizontal axis above and below  $T_N$ , which is interestingly different from the hexamer with single peak emerging in isomorphous materials  $\text{ACr}_2\text{O}_4$  ( $A=\text{Mg,Zn,Cd}$ ). Since the ratio of  $|J_1/J_3|$  is theoretically expected to become small in  $\text{HgCr}_2\text{O}_4$  among the chromites, we think that  $\text{HgCr}_2\text{O}_4$  exhibits another type of spin molecule that satisfies all the exchange interactions.

No appreciable peak was observed for  $\text{Tl}_2\text{Rh}_2\text{O}_7$ . The boundary of feasibility will be around here.

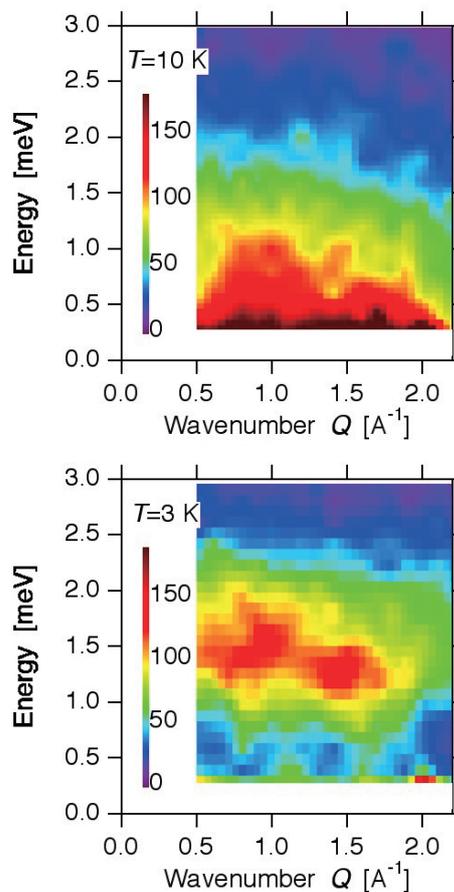


Fig. 1.

1-2-21

Observations of dynamical spin molecules in geometrically frustrated spinel magnets

K. Tomiyasu(A), Y. Kousaka(B), T. Yokobori(B), A. Tominaga(C), S. Hara(C), S. Ikeda(D)  
 (A)Tohoku Univ., (B)Aoyama-Gakuin Univ., (C) Chuo Univ., (D) AIST

We measured spin excitations in spinel GeCo2O4 on TOPAN, and prepared a six-crystal assembly of spinel MgCr2O4 (~ 4 cc) on AKANE to do experiments on a new chopper spectrometer MERLIN at ISIS, UK. We did not use HERMES that our proposal was not accepted for.

This report introduces parts of data on GeCo2O4. Please see Kotai Butsuri (in Japanese) for MERLIN data. GeCo2O4 has frustration with orbital degree of freedom (Co<sup>2+</sup>, S=3/2, d<sup>7</sup>). Compared to the representative spin-frustrated system MgCr2O4 with no orbital degree of freedom, it is interesting what kind of frustration effect is generated by the orbital sector.

Figure shows the data measured at E = 4 meV in paramagnetic phase. The intensity focuses in the 000, 400, 004, 222, and 440 zones (all even), and remains at the zone centers also. This fact means that the ferromagnetic spin correlation is dominant in the spin molecule fluctuation in spite of spin frustration. Meanwhile, the ferromagnetic spin correlation favors antiferromagnetic orbital correlation in Kugel-Khomskii mechanism like in K2CuF4, therefore the ferromagnetism in the spin molecule could be interpreted as the orbital effect in frustration.

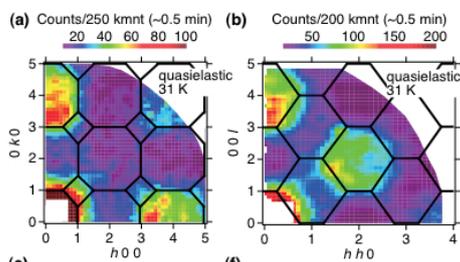


Fig. 1. Intensity distribution in Q-space at E=4 meV in paramagnetic phase in GeCo2O4.

1-2-22

## Magnetic excitation in triangular spin tube CsCrF4

Takatsugu Masuda and Hirotaka Manaka  
 ISSP the univ. of Tokyo and Kagoshima university

Theoretical study in 1D chain of antiferromagnetic triangular spins, “spin tube”, predicts RVB-like spin liquid state with resonating spin dimers [1]. Spin correlation decays exponentially and finite spin gap opens at  $q=\pi$  in the magnetic excitation [2]. Further theoretical study suggests an exotic phase such as Tomonaga Luttinger Liquid with chiral order by applying magnetic field or by introducing lattice distortion [3]. Very recently an ideal candidate of the triangle spin tube CsCrF4 [4] was discovered. As shown in the Figure Cr<sup>3+</sup> ions with localized  $S=3/2$  spins forms equilateral triangles in the a-b plane and they form 1D chain in the c direction. The measured bulk properties including magnetic susceptibility and heat capacity were consistent with typical behaviors of the spin tube [4]. Hence we performed the inelastic neutron scattering in CsCrF4 to reveal the magnetic excitation of triangular spin tube.

High quality powder sample was prepared by solid state reaction method. Special care was taken to eliminate magnetic impurities. ORANGE type cryostat was used to achieve  $T = 1.5$  K. We used 5G beamline with collimation setup open-80’ -sample-PG-80’ -open. Sapphire filter is installed to eliminate high energy neutrons. Main scans were collected with neutron final energy ( $E_f$ ) fixed at 14.7meV. Suspicious excitation was observed at 17meV that is coincident with a famous superlattice due to  $2k_i - \text{elastic incoherent} - 3k_f$ . We performed a test scan with  $E_f=30.5\text{meV}$  and confirmed the peak was superlattice.

We collected  $S(q,E)$  in wide  $q$ - $E$  space, i.e.,  $0.9\text{\AA}^{-1} < q < 4\text{\AA}^{-1}$  with  $\Delta q=0.2\text{\AA}^{-1}$  and  $-3 < E < 14\text{meV}$  with  $\Delta E = 0.5\text{meV}$ . Continuous excitation upto 9meV was observed and its intensity decreases at higher  $q$ . This means that the excitation is dispersive and its origin is magnetic. Spin

gap was not observed in our energy range, i.e.,  $E > 2\text{meV}$ . Assuming 1D system we make data transformation from powder averaged  $S(q,E)$  to pure 1D  $S_{\{1D\}}(q,E)$ [5]. Though the transformed data is rather noisy, we clearly observed high intensity at  $q \sim 0.5c^*$  and  $1.5c^*$ . The result is consistent with 1D AF system with lattice unit of  $c$ .

In combination with diffraction study we found that the ground state is disordered and the spin system is 1D AF. So far the results are consistent with typical behavior of triangular spin tube. Further experiment by high resolution cold neutron is required to reveal more detailed spin dynamics, e.g., existence of spin gap, correlation in triangular ring, etc.

[1] K. Kawano, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 66, 4001 (1997).

[2] S. Nishimoto, et al., Phys. Rev. B 78, 054421 (2008).

[3] M. Sato, et al., Phys. Rev. B 75, 014411 (2007).

[4] H. Manaka, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 78, 093701 (2009).

[5] K. Tomiyasu et al., Appl. Phys. Lett. 94, 092502 (2009).

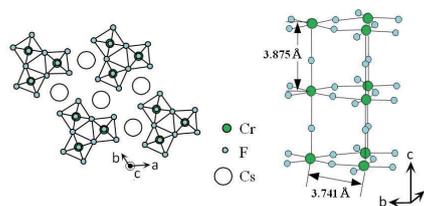


Fig. 1. Crystal structure of CsCrF4.

1-2-23

Anisotropic magnetic correlations and a magnetic field annealing effect in a helical magnet ErNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Y. Tabata, M. Okue, T. Yamazaki, T. Waki, H. Nakamura  
*Graduate School of Engineering, Kyoto University*

A rare earth intermetallic compound ErNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> with a tetragonal ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-type structure is a proper-helical magnet with  $T_N = 3.0\text{K}$  and magnetic wave vector  $\mathbf{k}_m = (0,0,0.75)$ . From the recent neutron scattering experiments by using single crystalline samples, we found that an anomalous anisotropic magnetic diffuse scattering coexists with the magnetic Bragg scattering in the magnetic ordered phase [1]. Anomalously, a strong widespread diffuse-scattering is found along the [100]- and the [110]-directions, whereas, no diffuse scattering is found along the [001]-direction. The results indicate that the long-range and the short-range orders coexist in the antiferromagnetic region and the short-range order consists of 1-dimensional long-range helices along the *c*-axis. A helix has a degree of freedom of its phase, being the same as a XY-spin, and the correlations between helices in ErNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> is ferromagnetic. Consequently, we speculate that ErNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> is a mimic system of the ferromagnetic XY spin system and the coexistence of the short-range and the long-range orders is an emergence of the Kosterlitz-Thouless (KT) like phase.

In 2009, we performed a neutron scattering experiment under magnetic field on the triple-axis spectrometer T11 installed at JRR-3M reactor to investigate magnetic field effects to the anisotropic short-range order in ErNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>. The magnetic field is applied along the [110]-direction, being the magnetic easy axis. The magnetic Bragg scattering disappears at  $H_c = 0.6\text{ T}$ , being consistent with the result of macroscopic magnetization measurements, however, the diffuse scattering remains up to 1.2 T. Surprisingly, when decreasing magnetic field from the field above  $H_c$ , the mag-

netic Bragg scattering appears no longer and only the diffuse scattering was observed down to zero field. And also, in the H-decreasing process, the correlation length shows divergent behavior as shown in Fig. 1. The magnetic state after the "magnetic field annealing" is more similar to the KT phase and the coexistent-state of the short-range and the long-range orders in zero-field-cooling may be a failure of the KT phase.

[1] Y. Tabata et al., J. Phys. Conf. Series 145, 012078 (2009).

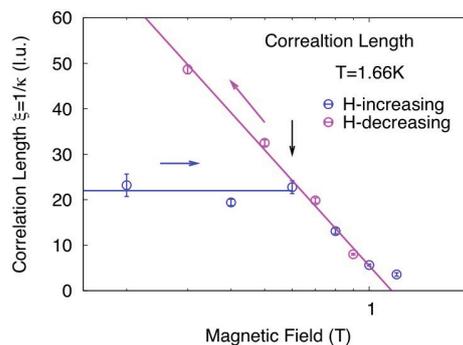


Fig. 1. Field-dependence of the correlation length of the short-range order.

1-2-24

Modulated Magnetic Structure in the Rare-earth Clathrate  $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$

T. Onimaru<sup>1</sup>, C. H. Lee<sup>2</sup> and T. Takabatake<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>AdSM, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8530, <sup>2</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba 305-8568, <sup>3</sup>IAMR, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8530

In the clathrate compound  $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ , the guest magnetic ions of  $\text{Eu}^{2+}$  within the tetrakaidecahedral cages are rattling among off-center positions even within the ferromagnetically ordered state below  $T_C=36$  K.[?, ?] The resistivity and low-field magnetization for  $y=0$  show broad humps at 24 K and 20 K, respectively.[?] These anomalies rapidly disappear upon substituting Si for Ge in  $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ , implying the existence of multiple ferromagnetic structures only in the pure ternary compound. Furthermore, the Curie temperature  $T_C$  decreases from 36.2 K for  $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  to 32.6 K for  $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{22.3}\text{Si}_{7.3}$ , and in conjunction with this decrease, the jump of the specific heat at  $T_C$  is doubled. These observations suggest that a delicate modulated magnetic structure in pure  $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  is unstable against Si substitution and changes to a more robust and uniform ferromagnetic state with Si substitution.

In the present work, we performed neutron diffraction measurements on a single-crystalline sample  $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  prepared with  $^{153}\text{Eu}$  isotope for avoiding strong absorption of neutrons. Figure ?? shows the temperature dependence of the integrated intensity (left-hand scale) and the peak width (right-hand scale) of the 022 peak. Above  $T_C$ , the 022 peak was observed because of the nuclear contribution. Below  $T_C$ , the intensity start increasing, and the peak width increases at around  $T_C$  and slowly decreases. These are attributed to development of ordered magnetic moments below  $T_C$ , being consistent with the results of the magnetization measurements. At around  $T^*\sim 20$  K, the intensity shows hump, and the peak width reaches a minimum value. Further cooling

below  $T^*$ , the intensity steeply increases, and the peak width first increases, and then decreases. These complex behaviors at around  $T^*$  can not be explained by a simple ferromagnetic structure. We now analyses the  $q$ -dependence of the intensity of the magnetic contribution in order to confirm magnetic structures at the intermediate range of  $T^* < T < T_C$  and at the ground state of  $T < T^*$ .

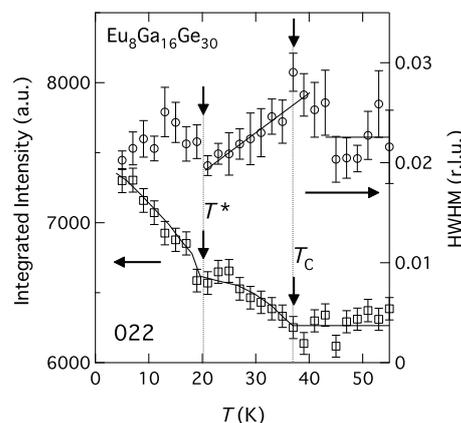


Fig. 1. Temperature dependence of the integrated intensity and the peak width of the peak at  $Q=(022)$ .

1-2-25

Multipolar Transition in a Trigonal  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{Pb}_4$  with Non-Kramers Ground StateT. Onimaru<sup>1</sup>, A. Ishida<sup>1</sup>, T. J. Sato<sup>2</sup> and T. Takabatake<sup>1,3</sup><sup>1</sup>*AdSM, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8530*<sup>2</sup>*ISSP, University of Tokyo, Tokai 319-1106*<sup>3</sup>*IAMR, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8530*

Multipolar degrees of freedom often play an important role in  $4f$  electron systems. Non-Kramers ions such as  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  possess multipolar degrees of freedom other than magnetic dipoles even in a trigonal symmetry. In the present work, we have focussed on a Pr-based intermetallic compound  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{Pb}_4$ , where Pr ions occupy the  $3a$  site with the  $C_3$  point symmetry and the  $9b$  site with the  $C_1$  point symmetry. In the  $C_3$  point symmetry, a nine-fold multiplet  $^3H_4$  splits into three  $\Gamma_1$  singlets and three  $\Gamma_{23}$  doublets with quadrupolar degrees of freedom, although, in the  $C_1$  point symmetry, nine  $\Gamma_1$  singlets. The isothermal magnetization shows a shoulder-like anomaly at 4 T only for  $B||c$ , suggesting that an excited  $\Gamma_{23}$  doublet exists at a small energy of 4 K above the  $\Gamma_1$  singlet ground state of the Pr at the  $3a$  site. The specific heat has cusp-type double anomalies at  $T_{N1}=2.7$  K and  $T_{N2}=2.1$  K.

In neutron diffraction measurements on a single crystalline sample, a magnetic peak appears at  $Q=(1,0,\frac{1}{4})$  and its equivalent positions below  $T_{N2}=2.1$  K. At the temperature range between  $T_{N2}$  and  $T_{N1}$ , the peak at  $(1,0,\frac{1}{4})$  splits into two peaks at  $(1,0,\frac{1}{4}\pm\delta)$  ( $\delta\sim 0.1$ ) where the peak positions shift on cooling. These behaviors indicate an incommensurate magnetic structure. We observed both peaks at 2.14 K close to  $T_{N2}$ , suggesting that the IC-C transition at  $T_{N2}$  should be of first order. Comparing the intensities of the equivalent magnetic peaks, they tend to be strongly suppressed as the peak positions approach to the  $[001]^*$  direction. It means that the magnetic moments have a trend to align along the  $c$ -axis in the ordered structures.

Figure 1 shows the inelastic neutron scattering spectra of  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{Pb}_4$  at  $T=4$  K and 30 K, and that of the reference  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{Pb}_4$  at  $T=4$  K.

tering spectra of  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{Pb}_4$  at  $T=4$  K and 30 K, and that of the reference  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{Pb}_4$  at  $T=4$  K. At 2.5 meV and 6.7 meV, peaks were observed. The intensities of the peaks decrease with increasing temperature, therefore, they result from crystalline electric field (CEF) excitations. These are also confirmed because no peak was observed at the energies in the reference  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{Pb}_4$ . From the CEF analysis on the magnetization, the peak at 2.5 meV is probably ascribed to a CEF excitation at the Pr at the  $9b$  site with the  $C_1$  point group, however, the peak at 6.7 meV the Pr at the  $3a$  site with the  $C_3$  point group. We now analyses the temperature dependence of the intensities of the CEF excitation peaks to confirm the CEF level scheme of both the Pr sites in  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{Pb}_4$ .

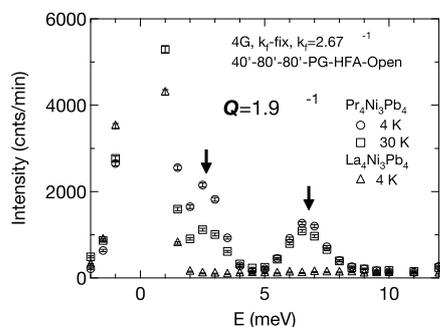


Fig. 1. Inelastic neutron scattering spectra of  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{Pb}_4$  at  $T=4$  K and 30 K, and that of the reference  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{Pb}_4$  at  $T=4$  K.

1-2-26

Investigation of spin molecule in geometrically frustrated spin system NiS<sub>2</sub>

M. Matsuura

*Institute for Materials Research, Tohoku University, Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577*

Nearest-neighbor antiferromagnetic (AF) interaction on a spin loop that includes an odd number of spins gives rise to an inherent geometrical frustration effect in magnetic systems. This frustration causes high degeneracy of ground states, resulting in intriguing phenomena that have attracted intense interest for many years. Ni<sup>2+</sup> ( $S = 1$ ) atoms in NiS<sub>2</sub> forms fcc structure, in which a geometrical spin frustration causes a strong suppression of AF long range ordering and a complicated spin structure at low temperatures.[1] Matsuura *et al* has performed inelastic neutron scattering and found spin fluctuation showing characteristic Q-pattern extending along the boundary of the Brillouin zone boundary of fcc lattice in the paramagnetic phase, which is universally observed in geometrically frustrated spin systems.[2] Not only in the paramagnetic phase, but in AF long range ordered phase, recent inelastic neutron scattering studies on one of the typical frustrated spin systems spinels have revealed a novel spin excitations confined in a narrow energy range at discrete levels, which was associated with localized spin molecules, such as AF spin hexamer and heptamer.[3] The purpose of the present report is to investigate localized spin molecules in the AF ordered phase of NiS<sub>2</sub>. Neutron scattering experiments were performed on the triple-axis spectrometers PONTA installed at the JRR-3 Reactor hall of JAEA.

We confirmed that a spin wave from a AF Bragg point reaches zone boundary around  $\omega = 33$  meV. Therefore, we performed mesh scan at  $\omega = 35$  meV in (*hhl*) plane at  $T = 10$  K ( $T < T_N = 39.6$  K), as shown in Fig.1. Around AF Bragg points (open circles), ridges extend along [011] direction, which connects to another ridges on the Brillouin zone boundaries (dotted

lines). Apparently, the Q-pattern of the scattering intensity has a larger periodicity than chemical (fcc) unit cell. Origin of these modes should be studied by temperature and Q-dependences in near future to check universality of spin molecules in the geometrically frustrated spin systems.

**References**

- [1] T. Miyadai *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **38** 115 (1975).
- [2] M. Matsuura *et al.*, Phys. Rev. B **68** 94409 (2003).
- [3] K. Tomiyasu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101** 177401 (2008).

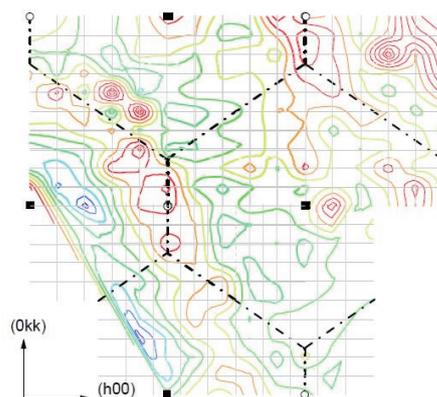


Fig. 1. Contour map of scattering intensity at fixed energy transfer of 35 meV in (*hhl*) plane. The dotted line shows Brillouin zone boundaries of fcc lattice. The solid rectangles and open circles show nuclear and magnetic Bragg points, respectively.

1-2-27

## Spin dynamics in novel Rare-earth based single-molecule magnets

Takashi Kajiwara<sup>1</sup>, Motohiro Nakano<sup>2</sup>, Maiko Kofu<sup>3</sup>, Osamu Yamamuro<sup>3</sup><sup>1</sup>Nara Women's Univ., <sup>2</sup>Osaka Univ., <sup>3</sup>ISSP, Univ. of Tokyo

Single-molecule magnets (SMMs) are a class of metalorganic compounds, which exhibit hysteresis of magnetization upon external magnetic field even though they have no long-range cooperative interactions. This behavior originates in a large magnetic moment and uniaxial magnetic anisotropy ( $D < 0$ ), which gives rise to a double-well potential of the spin-up and the spin-down states and relaxation phenomenon between them. In recent years, not only thermal activation processes but also quantum tunneling ones are reported in SMMs. However, the mechanism of quantum tunneling process has not been fully understood yet.

To date, SMMs containing multiple transition metal atoms such as Mn, Fe, and Ni, have been intensively studied. Most recently, a new series of rare-earth based SMMs was discovered and attracts much attention. Because of large contribution of angular momenta, lanthanide complexes can become SMMs containing only one or two magnetic ions, being simpler than the transition metal SMMs and suitable for fundamental studies. Recently, we have succeeded to synthesize SMMs consisting of Tb ( $J = 6$ ) and Cu ( $S = 1/2$ ) ions (see Fig. 1(a)) and found that the system switch from SMMs (complex 1, 2, 4) to non-SMMs (complex 3, 5) by slight structural modification around the Tb ions. From dc magnetic susceptibility data, we suppose that non-SMM complexes do not have easy-axis anisotropy but easy-plane one. Our purposes are (i) to determine the parameters of Hamiltonian by inelastic neutron scattering (INS) measurements and (ii) to investigate the magnetic relaxation by quasi-elastic neutron scattering (QENS) measurements.

We have performed INS measurements for complex 1 on AGMES in the standard

mode (FWHM = 0.12 meV). As seen in Fig. 1(b), a clear excitation peak was observed at 1.7 meV. We expect that this peak corresponds to the excitation between  $|6, 1/2\rangle$  and  $|6, -1/2\rangle$  states. Assuming an exchange coupling between Tb and Cu spins, the exchange coupling is estimated to be 0.28 meV. The INS experiments for non-SMM complex are now in progress.

We have also carried out QENS measurements for complex 1 in the high-resolution mode (FWHM = 0.049 meV). Above 50K, we observed a QENS component. In order to confirm whether the QENS results from the magnetic relaxation, further experiments will be performed.

[1] T. Kajiwara, *et. al.*: Inorg. Chem., 47 (2008) 8604.

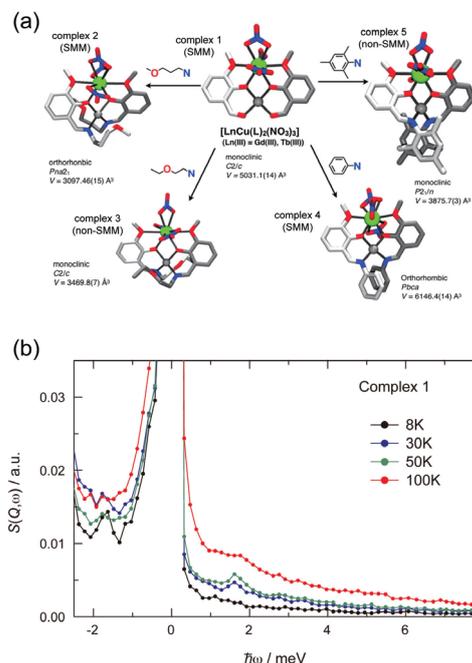


Fig. 1. (a) Molecular structure of Tb-Cu based compounds. (b)  $S(Q, \omega)$  of complex 1 taken on AGNES.

1-2-28

Spin dynamics in multiferroics  $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ D. Okuyama(A), N. Kida(B,C), S. Ishiwata(D), Y. Taguchi(A), K. Iwasa(E), T. Arima(F),  
and Y. Tokura(A,B,D)(A)RIKEN-CMRG, (B)ERATO-MF, (C)Univ. of Tokyo-GSFS, (D) Univ. of Tokyo, (E)Tohoku  
Univ., (F)Tohoku Univ.-IMRAM

Multiferroics with both the ferromagnetic and ferroelectric order have recently been attracting an intense interest. Since Pimenov and coworkers proposed that magnetic excitation induced by an electric field component of light, termed electromagnon[1], extensive studies were performed by using terahertz spectroscopy for many multiferroic materials[2]. In this work, with use of inelastic neutron scattering technique, we observed magnetic excitation at the frequency where the electric-dipole-active magnetic resonance (on electromagnon) was found by terahertz spectroscopy in a multiferroic  $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ . The space group of  $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  is  $R\bar{3}m$ . The crystal structure is illustrated in Fig. 1 (d). The lattice constants are  $a=5.8798$  and  $c=43.589$  Å. The proper screw magnetic order below 195 K and conical magnetic order (see Fig. 1 (d)) below 50 K were observed[3]. The conical phase exhibits large magneto-electric effects. The direction of the ferroelectric polarization can be controlled by a magnetic field of tens milli tesla[4,5]. Inelastic neutron scattering experiment was performed at the 3-axis spectrometer TOPAN (6G). Twin-free single crystals of  $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  were grown by a flux method. Two single crystals were aligned with the  $[1\ 1\ 0]$  axis normal to the scattering plane. We chose the  $E_f$ -fixed (13.5meV) mode and measured the inelastic spectrum up to an energy transfer of 10 meV.

Figure 1 shows the dielectric constant and inelastic neutron scattering spectrum, measured at 10 K, at which the conical spin structure is founded (Fig. 1 (d)). The terahertz light spectroscopy could identify a peak structure in  $\epsilon_2$  of Fig. 1 (b) and a dispersive structure in  $\epsilon_1$  at around 2.8 meV

as shown in Fig. 1 (a). It is noted that the resonance takes place only with the electric field of terahertz-light parallel to the  $[001]$ -axis. This result indicates that the observed resonance originates from the electric field of light. The intensity of the resonance decrease above the conical transition temperature 50 K. This implies that the observed resonance is strongly coupled with the conical spin structure[6]. To elucidate the origin of the observed resonance, we measured the magnon spectra by using neutron inelastic scattering. Figure 1 (c) shows inelastic neutron scattering spectrum at the momentum transfer of  $(2+\delta - 2-\delta\ 1.6)$ , near the magnetic  $\Gamma$  point  $(2 - 2\ 1.6)$ . At  $\delta=0$ , a clear peak is observed around 2.8 meV below the conical transition temperature 50 K, similar to the resonance spectrum measured by the terahertz-light. With increasing temperature, the intensity of the peak becomes weaker and the position of the peak shifts to lower energies. Above the transition temperature 50 K, the peak merges to the elastic peak. The disappearance of the peak above the conical transition temperature indicates that the observed peak has the magnetic origin. These results clearly indicate that the resonance observed by terahertz spectroscopy is nothing but a magnetic excitation induced by electric-field of light, namely, electromagnon. We also observed the parabolic dispersion relation of the magnon along the  $(1\ -1\ 0)$ .

In summary, by using the neutron inelastic scattering technique, we assigned the origin of a resonance observed by terahertz spectroscopy to an electromagnon. Detailed results are reported in Ref. [6].

[1] A. Pimenov *et. al.*: Nat. Phys. **2**, 97 (2006). [2] N. Kida *et. al.*: J. Opt. Soc.

Am. B **26**, A35 (2009). [3] S. Ishiwata *et. al.*: Phys. Rev. B **81**, 174418 (2010). [4] S. Ishiwata *et. al.*: Science **319**, 1643 (2008). [5] K. Taniguchi *et. al.*: Appl. Phys. Express **1**, 031301 (2008). [6] N. Kida *et. al.*: Phys. Rev. B **80**, 220406 (2009).

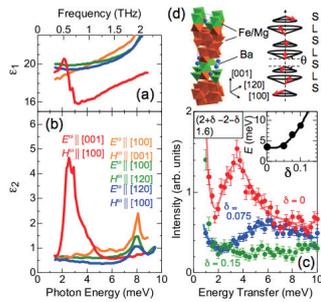


Fig. 1. (a,b) The dielectric function deduced by terahertz-light spectroscopy. (c) Inelastic neutron scattering spectra. (d) Schematic views of crystal structure and magnetic structure below 50 K.

1-2-28

1-2-29

High-energy excitations in BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>

K. Matan and T. J. Sato  
*ISSP, University of Tokyo and TRIP, JST*

In 2008, a group in Japan reported high-T<sub>c</sub> superconductivity in the Fe-based layered material LaFeFAsO [1]. Since then, a boom of the superconductivity research has been continuing all over the world to date. An intriguing system of this class may be BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, since it becomes superconducting in various ways, such as chemical doping or applying pressure. In 2009, we performed inelastic neutron scattering experiments for the first time on the single crystalline BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, and showed that there is a gapped spin-wave-like excitation in the low energy regions ( $\hbar\omega < 40$  meV) in this system [2]. To extend the energy range, we have performed neutron inelastic scattering study of BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> at the PONTA spectrometer.

Shown in Fig. 1 is the typical inelastic scattering spectrum obtained at PONTA using the single crystal of Ba(Fe,Co)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (approximately 1 gram). As can be seen in the figure, a strong background hinders the gapped behavior. The spectrum was also checked using exactly the same parent sample BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> used in the GPTAS experiment, but the background level was unacceptable to observe small signal from the BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> and/or Ba(Fe,Co)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> single crystals. We have tried various ways to reduce the background, and at the end we have succeeded in reducing the background by roughly a factor of 2. However, this was not sufficient for our purpose, i.e., observation of the higher energy excitations, which is definitely weaker, and thus we have terminated this project at PONTA, and decided to continue at either spallation source or overseas facilities where Cu monochromator is available.

[1] Y. Kamihara et al., *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 3296.

[2] K. Matan et al., *Phys. Rev. B* 79 (2009) 054526.

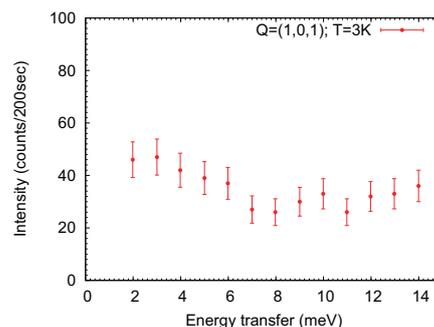


Fig. 1. Inelastic spectrum at  $Q=(1,0,1)$  and at  $T=3K$  for the Ba(Fe,Co)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>.

This is a blank page.

**1. 中性子散乱 3) 強相関電子系**

**1. Neutron Scattering 3) Strongly Correlated Electron  
Systems**

This is a blank page.

## 1-3-1

## Magnetic Correlations in the Pseudogap Phase of Optimally Doped Bi2212

M. Matsuura<sup>1</sup>, Y. Yoshida<sup>2</sup>, H. Eisaki<sup>2</sup>, N. Kaneko<sup>2</sup>, C.-H. Lee<sup>2</sup> and K. Hirota<sup>1</sup><sup>1</sup> Department of Earth and Space Science, Faculty of Science, Osaka University, Toyonaka, 560-0043.<sup>2</sup> AIST, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568

In the underdoped region of high- $T_c$  system, a partial gap structure in the charge or spin excitation spectra has been observed universally though its origin is still controversial. Recent inelastic neutron scattering study of underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$  has shown that the dispersion relations of spin excitations in the superconducting and pseudogap states are qualitatively different; unusual vertical dispersion is observed in the pseudogap state instead of the hour glass shape of the magnetic dispersions in the superconducting state[1]. This important difference in the magnetic excitation between the pseudogap and superconducting state should be studied in other high- $T_c$  system. Therefore, we explored the magnetic spectrum in the pseudogap state of optimally doped  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212).

Neutron scattering experiments were performed on the triple-axis spectrometer PONTA with horizontal collimations of  $48' - 80' - 80' - 120'$  and  $E_f$  of 30.5 meV. The single crystals were grown by floating zone method and  $T_c$  is determined to be 86 K from a shielding signal. We have aligned 9 single crystals on Al plates. The total mass of aligned crystals is 4.6g (0.71cc). The momentum transfer ( $Q_x, Q_y, Q_z$ ) is denoted in units of reciprocal lattice vectors  $a^* \sim b^* = 1.64 \text{ \AA}^{-1}$  and  $c^* = 0.20 \text{ \AA}^{-1}$ .

Figure 1 shows the contour map of the scattering intensity near  $(\pi, \pi)$  measured in the pseudogap state ( $T = 100 \text{ K}$ ). The single commensurate peak at center, that is  $(\pi, \pi)$ , and  $\omega = 26 \text{ meV}$  splits and disperses outwards with increasing energies, which is similar to the dispersion observed in the pseudogap state of underdoped YBCO[1]. Note that the scattering intensity is especially large at  $\omega =$

34 meV, where the resonance peak at  $(\pi, \pi)$  ( $q = 0$ ) appears in the superconducting state. This suggests coupling between spin-wave mode and the other excitation at  $\omega = 34 \text{ meV}$ . Interestingly, the same value of the superconducting gap  $\Delta$  has been reported from an STS study of optimum Bi2212[2], indicating pre-formed singlet pairs in the pseudogap phase could be the origin of such enhancement of the spin-wave intensity.

## References

- [1] V. Hinkov *et al.*, Science **319**, 597 (2008).  
 [2] T. Nakano *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 2622 (1998).

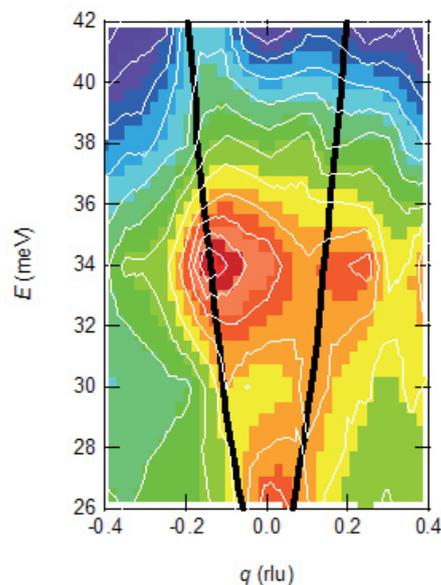


Fig. 1. Intensity contours of the inelastic scattering near  $(\pi, \pi)$  measured at  $T = 100 \text{ K}$  ( $> T_c$ ). The thick black line shows spin-wave dispersion of two-leg spin ladder with gap of 24 meV and zone boundary energy of 80 meV.

## 1-3-2

Study of spin fluctuations in electron-doped antiferromagnetic phase of  $\text{Pr}_{1.4-x}\text{La}_{0.6}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ M. Fujita<sup>1</sup>, M. Nakagawa<sup>2</sup>, and K. Yamada<sup>3</sup><sup>1</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University, Katahira, Sendai 980-8577, Japan<sup>2</sup> Department of Physics, Tohoku University, Aramaki, Sendai 980-8578, Japan<sup>3</sup> World-Premier-International Research Center Initiative, Tohoku University, Katahira, Sendai 980-8577, Japan

High transition temperature (high- $T_C$ ) superconductivity arises when a sufficient density of carriers is doped in a parent Mott insulator. Upon doping, long-range magnetic order disappears but dynamic antiferromagnetic (AF) spin correlations survive and coexist with the induced superconductivity[1]. Thus, AF spin fluctuations in a doped  $\text{CuO}_2$  plane are widely believed to have a fundamental connection with underlying mechanism of high- $T_C$  superconductivity[2]. Indeed, extensive neutron scattering experiments on hole-doped ( $p$ -type) system have shown a close connection between the magnetism and the superconductivity[3]. On the other hand the study of spin fluctuations in the electron-doped ( $n$ -type) system is rather limited. Although the existence of commensurate spin fluctuations in the  $n$ -type SC phase was clarified by a comprehensive neutron-scattering measurements[4], less is known about the spin correlations in the AF ordered phase, which is robust against electron-doping.

In order to clarify the nature of spin correlations in an electron-doped Mott insulator, we have performed neutron-scattering experiments on the  $\text{Pr}_{1.4-x}\text{La}_{0.6}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  system with several electron concentrations. Figure 1 is the inelastic neutron-scattering spectrum measured at  $\omega=6$  meV and  $T=10$  K for (a)  $x=0$  ( $T_N\sim 180$  K) and (b)  $x=0.08$  ( $T_N\sim 100$  K). Existence of spin fluctuations around  $(1,0,0)$  position in the orthorhombic notation corresponding to  $(\pi, \pi)$  were confirmed below 12 meV. No obvious effect of doping on the low energy spin fluctuations was observed and the spin-

wave velocity obtained by a energy dependence of peak-width is almost constant in the AF ordered phase for  $x\leq 0.10$ . This doping effect in the AF ordered phase is quite different from the peak-broadening of observed inelastic signal and the reduction of spin stiffness against doping in the SC phase. These results suggest that the dynamical spin correlation start to degrade on crossing the AF-SC phase boundary upon electron doping.

## References

- [1] B. Keimer *et al.*: Phys. Rev. B **46** (1992)14034.
- [2] M. A. Kastner *et al.*: Rev. Mod. Phys. **70** (1998)897.
- [3] K. Yamada *et al.*: Phys. Rev. B **57** (1998)6165.
- [4] M. Fujita *et al.*: Phys. Rev. Lett **101** (2008)107003.

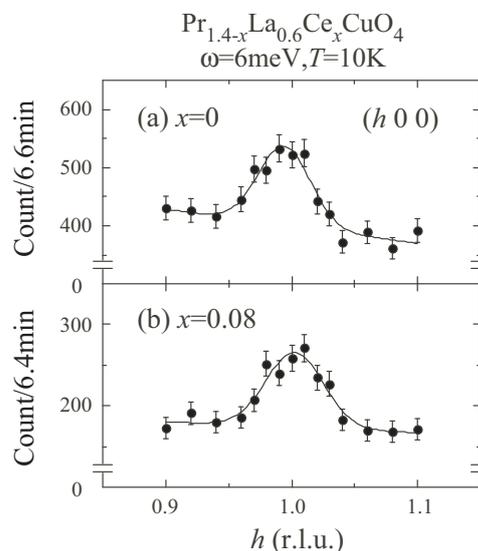


Fig. 1. Constant-energy spectra with  $\omega=6$ meV in  $\text{Pr}_{1.4-x}\text{La}_{0.6}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  measured at 10K for  $x=(a)$  0 ( $T_N\sim 180$  K) and (b) 0.08 ( $T_N\sim 100$  K).

1-3-3

Uniaxial pressure induced magnetic phase of  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.018$ )

T. Nakajima<sup>1</sup>, S. Mitsuda<sup>1</sup>, K. Takahashi<sup>1</sup>, K. Yoshitomi<sup>1</sup>, R. Kiyonagi<sup>2</sup>, Y. Noda<sup>2</sup>, N. Aso<sup>3</sup>, Y. Uwatoko<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Tokyo Univ. of Sci., <sup>2</sup>IMRAM of Tohoku Univ., <sup>3</sup>Univ. of the Ryukyus, <sup>4</sup>ISSP Univ. of Tokyo.

A triangular lattice antiferromagnet  $\text{CuFeO}_2$  is known as a spin-lattice coupled system, in which magnetic phase transitions are often accompanied by discontinuous changes in lattice constants[1]. This implies the possibility that the magnetic phase transitions can be controlled by an application of pressure, which might result in ‘artificial’ changes in lattice constants. In previous study, we have performed neutron diffraction measurements on  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  (CFGO) with  $x = 0.018$  under applied uniaxial pressure[2]. As a result, we found that, at  $T = 2.5$  K, two small peaks assigned as  $(q, q, \frac{3}{2})$  and  $(\frac{1}{2} - q, \frac{1}{2} - q, \frac{3}{2})$  with  $q \sim 0.205$  coexists with a large peak at  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{2})$  corresponding to the 4-sublattice (4SL) magnetic ordering, which is the magnetic ground state of this system (see Fig. 1(b)). Temperature dependence of these incommensurate reflections implies that a small fraction of screw-type magnetic ordering, which originally shows up only in the temperature range of  $7 \text{ K} < T < 9 \text{ K}$  under zero pressure, was retained by the application of the pressure, down to 2.5 K[2]. In the present study, we have performed magnetic structure analysis for the small incommensurate magnetic reflections.

A single crystal  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  with  $x = 0.018$  was cut into thin plate with dimensions of  $\sim 3 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ . We developed a uniaxial pressure cell along the pioneering work by Aso *et al.*[3]. Uniaxial pressure of 60 MPa was applied on the widest surface normal to the  $[1\bar{1}0]$  direction, as shown in Fig. 1(a), at room temperature. The neutron diffraction measurements were performed using the four-circle neutron diffractometer FONDER installed at JRR-3 in JAEA. The incident neutron beam with wave-

length  $1.240 \text{ \AA}$  was obtained by a Ge(311) monochromator. The sample in the pressure cell was mounted on a closed-cycle He-gas refrigerator.

In Fig. 1(c), we show  $hkl$ -dependence of the spin orientation factor (SOF) defined as  $|F_{hkl}|^2 / f(q)^2$ , where  $F_{hkl}$  and  $f(q)$  are magnetic structure factor and  $\text{Fe}^{3+}$  magnetic form factor, respectively. Comparisons between the calculated and the observed SOFs show that the magnetic structure corresponding to the small incommensurate magnetic reflections is a screw-type structure, confirming that the intermediate phase is retained by the application of the pressure, down to low temperatures. The present result also suggests that the ‘ellipticity’ of the screw-type magnetic structure is affected by the application of the uniaxial pressure. In order to elucidate more details of the magnetic orderings in this system under applied pressure, further investigation is required.

References

- [1] N. Terada *et al.*: PRB 75 224411(2007).
- [2] K. Yoshitomi *et al.*: ISSP-NSL report.
- [3] N. Aso *et al.*: JPCM 17 S3025 (2005).

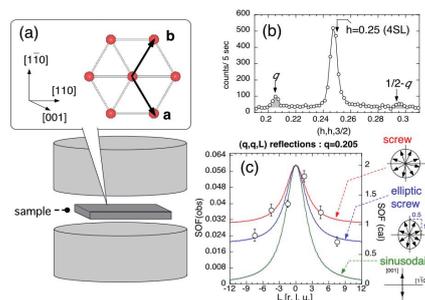


Fig. 1. (a) Schematic drawing of the experimental configuration. (b) Diffraction profile of  $(h, h, \frac{3}{2})$  reciprocal lattice scan at 2.5 K. (c) The  $hkl$ -dependence of the observed SOFs.

1-3-4

Hole-doping dependence of spin excitation in Bi2201 high- $T_c$  cuprate system

M. Fujita<sup>1</sup>, M. Enoki<sup>2</sup>, Y. Ai<sup>2</sup>, S. Iikubo<sup>3</sup> and K. Yamada<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Institute for Material Research Center, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Sendai, 980-8577

<sup>2</sup> Department of physics, Tohoku University, 6-3 Aramaki aza aoba, Sendai, 980-8578

<sup>3</sup> Kyushu Institute of Technology, 2-4 Hibikino, Kitakyushu, 808-0196

<sup>4</sup> WPI-AIMR, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Sendai, 980-8577

Intensive neutron-scattering studies of high- $T_c$  superconductor reveal a close correlation between the magnetism and the superconductivity. For instance, the hour-glass shaped dispersion of spin excitation is commonly observed in the superconducting phase of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO),  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  and  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  systems [1-3], suggesting an existence of universal nature of spin correlation in high- $T_c$  cuprate. However, due to a limited system for the comprehensive study of the magnetism against hole-doping, the direct relation between the two is still less understood. Hence, we have started a systematic study of the spin excitations in the one-layer  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  (Bi2201) system, in which the hole concentration can be widely controlled by substituting Bi and/or Sr site by other elements as well as LSCO system.

Figure 1 shows the spin excitation spectra measured at the constant-energy of  $\omega=4$  meV for  $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_{6+\delta}$   $x=0.4, 0.2$  and  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{CuO}_{6+\delta}$  samples. As is seen in Fig.1, we succeeded in observing obvious development of the low-energy excitation spectra in Bi2201 upon hole-doping. In the lightly hole-doped  $x=0.4$  (non-superconducting sample), a broad single peak was observed at  $Q=(\pi, \pi)$ . On the other hand, the superconducting  $x=0.2$  sample exhibits incommensurate peaks split into [100]/[010] direction in the tetragonal notation. The incommensurability is 0.12 r.l.u., roughly corresponding to the hole concentration ( $\sim 0.11$ ). These results are similar to the LSCO in qualitatively. The spectral intensity, however, in the superconducting sample is quite weak compared with that in LSCO at comparable hole concentration. Fur-

thermore, in the nearly optimal doped  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{CuO}_{6+\delta}$  ( $T_c \sim 34$  K), on well-defined low-energy spin excitations were detected. These results suggest the low-energy spin excitation in Bi2201 drastically lose the spectral weight upon doping. This tendency is great different from the LSCO. The origin of the difference between the two systems is important to be clarified for the unified understanding of spin excitation in high- $T_c$  cuprates.

References

- [1] J.M. Tranquada *et al.*: Nature **429**, (2004) 534.
- [2] S.M. Hayden *et al.*: Nature **429** (2004) 531.
- [3] B. Fauque *et al.*: Phys. Rev. B **76** (2005) 214512.

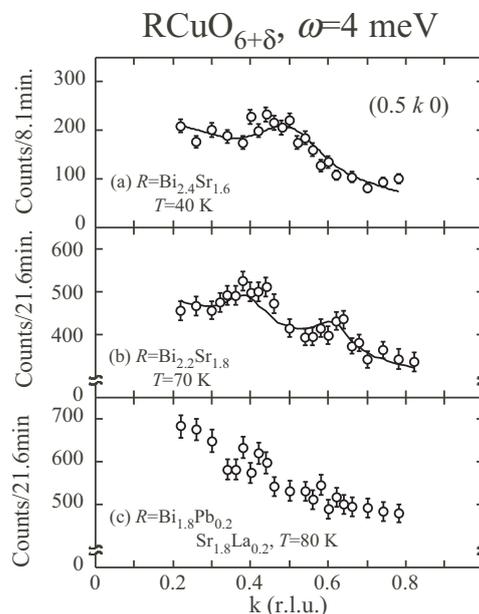


Fig. 1. Spin excitation spectrum in  $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{CuO}_{6+\delta}$  for (a)  $x=0.4$ , (b)  $0.2$  and (c)  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{CuO}_{6+\delta}$  at  $\omega=4$  meV.

1-3-5

## Inelastic Magnetic Scattering of Fe oxypnictide superconductors

S. Tatematsu, T. Moyoshi, Y. Yasui, M. Sato and K. Kakurai\*

*Dept of Phys., Nagoya Univ., \*JAEA*

To identify the origin of the superconductivity of Fe based systems, whose highest transition temperature  $T_c$  is  $\sim 56$  K, the determination of the symmetry of the superconducting order parameter is essentially important. On this issue, we have been experimentally studying the rate of the  $T_c$  suppression by nonmagnetic impurities [1] and  $T$  dependence of the NMR longitudinal relaxation rate [2], using so-called Ln1111 system  $\text{LnFe}_{1-y}\text{MyAsO}_{1-x}\text{Fx}$  (Ln=La, Nd; M=Co, Mn, Ru).

Theoretically, it has been predicted on the basis of spin-fluctuation mechanism of the pair formation that the symmetry is S-like, but unconventional in the sense that even though it does not have nodes of the order parameter, the two kinds of order parameter on the disconnected Fermi surfaces have opposite signs. We call it  $S^\pm$  symmetry. Although many experimental data supporting this prediction were published, almost all of them cannot distinguish whether the sign change really exists between the disconnected Fermi surfaces. Actually, to experimentally prove this prediction, it is important to directly approach this phase difference between the order parameters. One of the ways to do this is to study the coherence factors, which usually reflects in various physical quantities the relative phases of the order parameters. The coherence peak, which can be observed in the  $T$  dependence of the NMR  $1/T_1$  of the ordinary S-symmetry superconductor is such an example. However, we have to be careful, because if the damping of the quasi particles is large, the coherence peak cannot be seen, and because this kind of large damping can be easily expected for the present Fe based systems with strong magnetic fluctuations. Therefore, it is rather important to study the magnetic excitation spectra of the systems

in detail, as another quantity which reflects the coherence factor directly.

Truly speaking, our results on the rate of the  $T_c$  suppression by nonmagnetic impurities indicate rather rigidly that the sign difference between the order parameters on the two disconnected Fermi surface is quite unlikely, and it seems at this moment the most reliable experimental evidence on the symmetry problem. Therefore, it seems to be very urgent to see the magnetic excitation spectra in detail to establish the symmetry of the order parameter without any uncertainty.

We have carried out neutron inelastic scattering measurements to see the magnetic excitation spectra for polycrystalline samples of  $\text{LaFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$  [3] and  $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$  ( $T_c \sim 22$  K), at the scattering vector corresponding to the so-called ( $?, ?$ ) point in the reciprocal space, and the data are shown in Figs. 1(a) and 1 (b) at two temperatures below and above  $T_c$ . We have also been trying to prepare single crystals large enough for the measurements. However, the Bragg reflection intensity shown in Fig 2 is not strong enough for the measurements, and now, we are making much effort to prepare large crystals and/or to align crystals obtained up to now. Our crystals were also used in the study of various measurements. Figs. 3 and 4 show that the magnetic field dependence of the specific heat  $C(T)$  can be described in a unified way, showing that the system has no nodes.

references

- [1] M. Sato et al. J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) No. 1 014710-(1-10).
- [2] Y. Kobayashi et al. J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) No. 7 073704 (1-4).
- [3] T. Moyoshi et al. Physica C to be published. doi:10.1016/j.physc.2009.11.085.

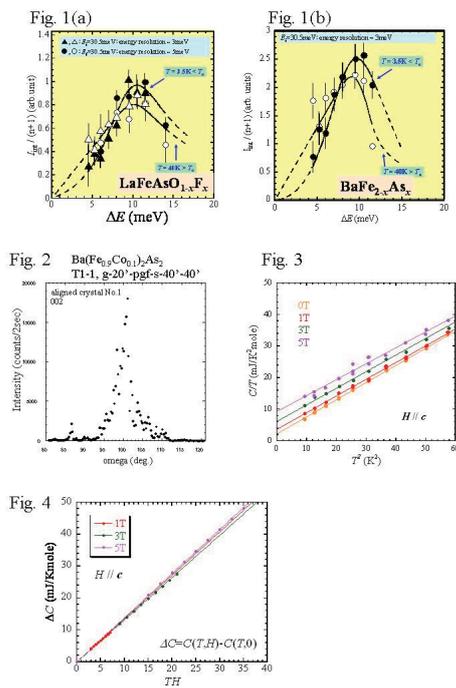


Fig. 1. Fig. 1.  $I/(n+1) \text{ vs } E$  curves at  $Q \sim 1.1$  ;  
 (a)  $\text{LaFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$  and (b)  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$   
 ( $T_c \sim 22 \text{ K}$ ). Fig. 2.  $\omega$ -scan profile of 002 nuclear reflection of a  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$  crystal. Fig. 3.  $C/T \text{ vs } T^2$  curves. Fig. 4.  $\Delta C (= C(T,H) - C(T,0)) \text{ vs } TH$  curves.

1-3-5

1-3-6

Investigation of  $4f$  electronic state and atomic vibration in rare-earth based compounds by neutron scatteringK. Iwasa<sup>1</sup>, K. Saito<sup>1</sup>, R. Igarashi<sup>1</sup>, H. Kobayashi<sup>1</sup>*Tohoku Univ.*<sup>1</sup>

Electronic and vibrational states of filled atoms in cage-like structures have been attractive. Such structure can enhance electronic hybridization between filled ions and surrounding ligands, and the filled ion motion with large amplitude may couple with the electronic state. We have investigated such properties in the rare-earth filled skutterudites. In addition to these studies, we have studied following subjects in FY2009.

(a) Crystal-field excitation and multipolar ordering in  $\text{Pr}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_4\text{P}_{12}$   
Spontaneous ordering of higher-rank multipoles of  $4f$  electrons has been detected in various rare-earth based materials.  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  is one of typical systems, exhibiting the antiferro-type hexadecapolar (rank-4 multipolar) ordering below the metal-nonmetal transition at 63 K (T. Takimoto: J. Phys. Soc. Jpn. 75 (2006) 034714). It should be notable that the ordering is characterized by the crystal field excitations exhibiting the strong temperature dependence in accordance with the evolution of the multipolar order parameter (K. Iwasa *et al.*: Phys. Rev. B 72 (2005) 024414). The substitution of Rh to Ru gives rise to suppress of metal-nonmetal transition (C. Sekine *et al.*: Physica B 378-380 (2006) 211). Thus, a study of the doping effect leads to understand the ordered phase of  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ . We have carried out inelastic scattering experiments to measure crystal-field excitation of  $\text{Pr}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_4\text{P}_{12}$ .

We have performed experiments using the triple-axis spectrometers TOPAN (6G) for polycrystalline sample of  $\text{Pr}(\text{Ru}_{0.99}\text{Rh}_{0.01})_4\text{P}_{12}$ . Previous studies revealed that the Rh doping systems ( $x = 0.03, 0.05, 0.10$  and  $0.15$ ) shows the crystal field excitations at 2.4 and 13 meV whose peak positions do not show any

temperature dependence, in addition to the strongly temperature dependent ones as observed in  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ . The most recent measurement for  $x = 0.01$  performed at HER also shows the same temperature-independent excitation peak. The peak appearing in the Rh doped systems indicates that some Pr ions does not contribute to the ordering. We carried out the inelastic measurements in thermal neutron range. The strong temperature-dependent peak was observed around 9 meV, which is identified as that in the pure  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ . Thus, Rh 1% sample is consistent with the aforementioned separation of ordered and disordered regions in the sample crystals.

(b) Rare-earth atomic vibrations in hexaborides  $\text{RB}_6$

$\text{RB}_6$  is composed of a hard frame of boron atoms and rare-earth ions filled inside. Among them, Gd ions in  $\text{GdB}_6$  exhibit larger thermal vibration amplitude, so that it can be categorized into the so-called rattling systems. This material has been famous for the simultaneous magnetic and structural phase transition with the distinct two transition temperatures at  $T_N = 16$  K and  $T_* = 9$  K (K. Kuwahara *et al.*: Physica B 359-361 (2005) 965, R. M. Galera *et al.*: J. Appl. Phys. 63 (1988) 3580). At  $T_N$ , the magnetic ordering characterized by the wave vector  $\mathbf{q}_M = (1/2, 1/4, 1/4)$  and the structural superlattice by  $\mathbf{q}_1 = (1/2, 0, 0)$  appear. The latter is expected to be given by the displacement of Gd ions, due to magnetoelastic-type interaction (M. Amara *et al.*: Phys. Rev. B 72 (2005) 064447). We performed inelastic x-ray (BL35XU at SPring-8) and neutron (6G TOPAN at JRR-3) scattering experiments for  $\text{GdB}_6$  and  $\text{YbB}_6$ , respectively. The latter compound is nonmetallic and nonmagnetic, in contrast

to the typical RKKY-type magnet  $\text{GdB}_6$ , so it was measured as a reference material.

The dispersion relation curve of the longitudinal acoustic mode propagating along the simple cubic [100] axis shows the maximum energy around the wave vector  $\mathbf{q} = (0.25, 0, 0)$ , and it bends down with approaching the Brillouin zone boundary. The lower-energy zone-boundary mode at  $\mathbf{q}_1 = (1/2, 0, 0)$  corresponds to the structural modulation in the ordered phase. The energy of this mode is 75% of the maximum value on the branch at 300 K and further decreases by 10% with decreasing temperature down to  $T_N$ , so that this phonon mode softens considerably far above the transition temperature. On the other hand, the reference material  $\text{YbB}_6$  does not show such softening. The observation indicates a strong electron-phonon coupling in  $\text{GdB}_6$ , which is expected to be magnetoelastic-type interaction between  $4f$  states and displacement of Gd ions.

(c) Heavy-electron material with  $4f^2$  state in  $\text{PrCu}_4\text{Au}$

Recently, the group of University of Toyama reported the succeeding synthesis of  $\text{PrCu}_4\text{Au}$  and a characteristic heavy-electron properties (S. Zhang *et al.*: J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 205601). They also suggest antiferromagnetic ordering below 2 K from the magnetic susceptibility and specific heat measurements. The heavy fermion with  $f^2$  electronic state provided by Pr or U ions have been discussed in terms of quadrupolar Kondo effect, dual nature of itinerant and localized  $f$  electrons, and effect of quasi-degeneracy of a crystal-field singlet-triplet scheme. Thus, we started to investigate the microscopic electronic state in  $\text{PrCu}_4\text{Au}$ .

A polycrystalline sample was grown by arc-melting method, and neutron scattering experiment was carried out at 6G TOPAN using 1 K and 10 K refrigerators.

We succeeded in detecting the magnetic ordering below about 2 K with a propagation vector  $\mathbf{q} = (1/2, 1/2, 1/2)$  in  $\text{MgCu}_4\text{Sn}$ -type cubic structure ( $F\bar{4}3m$ ). The

suggested antiferromagnetic ordering was confirmed, and the ground state is thought to be magnetic as proposed by previous paper. In inelastic scattering measurement, clear crystal-field excitation peaks are observed. Considering the cubic point symmetry at Pr sites, four eigenstates are expected. The observed results of intensities as well as excitation energies imply that all the states locate in the excitation energy range less than 10 meV. Such small crystal-field level split may support fluctuation of electronic state mediated by hybridization between  $4f$  and conduction electrons. In addition, a broad response is also seen in the spectrum. Although its origin has not been clarified yet,  $\text{PrCu}_4\text{Au}$  may take double features of itinerant and localized  $f$  electrons.

1-3-6

1-3-7

Crystal structure and Magnetic Property of  $\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ K. Iwasa<sup>1</sup>, T. Orihara<sup>1</sup>, Y. Murkami<sup>1</sup>, K. Kuwahara<sup>2</sup>, H. Sugawara<sup>3</sup>*Tohoku Univ.*<sup>1</sup>, *Ibaraki Univ.*<sup>2</sup>, *Kobe Univ.*<sup>3</sup>

Rare-earth filled skutterudite compounds have been studied for various phase transitions of  $4f$  electron states.  $\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  has been considered to exhibit magnetic ordering at around 4 K. It is suggested that not only Pr  $4f$  but also Fe  $3d$  electrons give the ordered moment (N. P. Butch *et al.*: Phys. Rev. B 71 (2005) 214417), since the magnitude of effective magnetic moment estimated from the high temperature magnetic susceptibility is larger than that of  $\text{Pr}^{3+}$  free ion. The ordered structure of the two kinds of magnetic moments depending on the Pr filling has been unsolved yet. It is notable that the magnetic phase transition is reported to disappear in case of full occupation of the Pr-ion sites ( $x = 1$ ). The effect of Pr filling to the magnetic ordering has also not been explained.

We performed neutron scattering experiment using the triple-axis spectrometer TOPAN (6G) in order to reveal Pr ion crystal field levels by using powdered simple and the four-circle diffractometer FONDER (T2-2) to investigate the crystal and magnetic ordered structures by using a single crystalline sample. In this year, we measured crystal field levels in the high-pressure synthesis sample, in order to compare that in the unfilled sample by the so-called Sb-self method. The sample for FONDER was synthesized by the flux method, and the Pr concentration  $x$  is expected to be less than unity ( $x = 0.7 - 0.9$ ), as was reported in the previous reports.

Figure shows inelastic spectra observed at TOPAN. We succeeded in observing two magnetic excitation peaks at 2.4 and 11 meV. The peak positions are almost equivalent with those of the  $x = 1$  one synthesized by K. Tanaka *et al.* using the high-pressure method (J. Phys. Soc. Jpn. 76

(2007) 103704) but also of the  $x < 1$  sample reported by E. Bauer *et al.* (J. Magn. Magn. Mater. 310 (2007) 286). Therefore, it is still under controversial that the magnetic nature of  $4f$  electrons localized at Pr ions does not strongly depend on the Pr ion concentration or not. We are now trying to analyze the intensity to discuss the crystal field level schemes and their role on the magnetic ordering. In the Experiment at FONDER, we succeeded in observing many reflections that is expected to allow the crystal structure determination (Pr concentration). In addition, the increase of fundamental reflection intensities with decreasing temperature thorough the transition temperature. This results is consistent with the previous study, and the magnetic ordering pattern is composed of ferromagnetic component. However, the magnetic ordering signal depends on samples. We will carry out a subsequent measurement with longer wave length setup of FONDER to focus the low- $Q$  magnetic intensities.

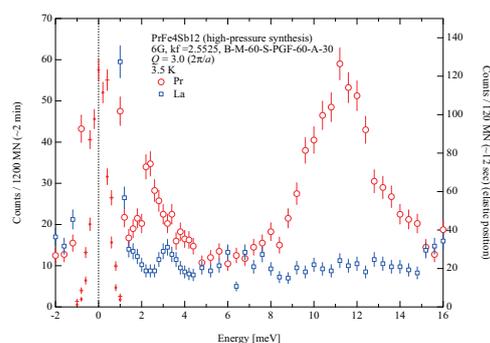


Fig. 1. Magnetic excitation spectra of  $\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  synthesized by the high-pressure method and  $\text{La}_x\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  at 3.5 K.

1-3-8

Magnetic Excitations of CeRh<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>5</sub>

M. Yokoyama(A), Y. Ikeda(B), D. Nishikawa(B), H. Amitsuka(B), K. Tenya(C)  
 (A)Faculty of Science, Ibaraki University, (B)Graduate School of Science, Hokkaido University,  
 (C)Faculty of Education, Shinshu University

The relationship between antiferromagnetic (AF) and superconducting (SC) orders in CeRh<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>5</sub> (HoCoGa<sub>5</sub>-type tetragonal structure) has been intensively investigated in recent years [1-5]. It is found that the transition temperature  $T_N$  of the incommensurate-AF order (the propagation vector:  $q_h=(1/2, 1/2, 0.297)$ ) seen in pure CeRhIn<sub>5</sub> is weakly reduced by doping Co, and then approaches zero at the quantum critical point:  $x_c \sim 0.8$ . At the same time, the SC phase develops above  $x \sim 0.4$ . The neutron scattering experiments revealed that a commensurate AF order with a modulation of  $q_c=(1/2, 1/2, 1/2)$  appears in the intermediate  $x$  range [2-4]. These results suggest that the nature of the AF correlation varies by doping Co, and it may significantly affect the evolution of the SC order. To clarify the magnetic instability involved in small and rich Co concentrations, we have investigated the characteristics of magnetic excitations for CeRh<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>5</sub> by performing the inelastic neutron scattering experiments.

Single crystals of CeRh<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>5</sub> were grown by the In-flux technique. In accordance with the previous investigations [4], the Rh/Co concentrations  $x$  in the samples were checked by means of the electron probe microanalysis (EPMA) measurements, and we adopt the  $x$  values estimated from the EPMA measurements in this study. The samples with  $x \sim 0.3$  were arranged so that the scattering plane becomes (hhl), and cooled down 0.7 K in a 3He cryostat. The inelastic neutron scattering (INS) experiments were performed on the triple-axis spectrometers ISSP-GPTAS (4G) and ISSP-HER (C1-1) located at the research reactor JRR-3M of JAEA, Tokai.

We have observed that clear enhancements of the inelastic neutron scattering signals for the surveyed  $(1/2, 1/2, \xi)$  line ( $0.5 \leq \xi \leq 1$ ) in the reciprocal space at 0.7 K. Both the magnitude and center ( $\sim 0.4$  meV) of inelastic peaks are roughly independent of  $\xi$ . The inelastic peaks are reduced with increasing temperature, but still observed above  $T_N = 3.7$  K. These features are consistent with those reported for pure CeRhIn<sub>5</sub> [6]. Our INS experiments for the samples with other Co concentrations are now in progress.

- [1] V.S. Zapf et al., Phys. Rev. B 65, 014506 (2001).
- [2] M. Yokoyama et al., J. Phys. Soc. Jpn. 75, 103703 (2006).
- [3] S. Ohira-Kawamura et al., Phys. Rev. B 76, 132507 (2007).
- [4] M. Yokoyama et al., Phys. Rev. B 77, 224501 (2008).
- [5] Swee K. Goh et al., Phys. Rev. Lett. 101, 056402 (2008).
- [6] N. Aso, NSL-ISSP activity report, report#227 (2007).

1-3-9

## Phonon dynamics of iron-based superconductors

C. H. Lee(A), K. Kihou(A), K. Horigane(B), H. Eisaki(A), A. Iyo(A), M. Braden(C) and K. Yamada(B)

(A) AIST, (B) WPI Tohoku Univ., (C) Universitat zu Koln

Since the discovery of Fe-based superconductors with superconducting transition temperatures ( $T_c$ ) of up to 55 K, intensive studies have been conducted to clarify the mechanism of Cooper pair formation. For example, the possibility of phonon-mediated superconductivity has been studied intensively. Calculations using the density functional perturbation theory, however, revealed very weak electron-phonon coupling constants, suggesting that, within those simplified models, conventional phonon-mediated superconductivity is unlikely. Nevertheless, a mechanism involving phonons remains possible. Studies on phonon dynamics using single crystals are essential for elucidating the role of phonons in the appearance of superconductivity in Fe-based superconductors.

We found that phonon softening occurs under K doping in  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  using inelastic X-ray scattering technique [1]. To clarify whether this softening is a universal phenomenon in Fe-based superconductors, it is essential to study in other samples. In this study, therefore, we measured phonon dynamics of  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  using inelastic neutron scattering technique.

Neutron scattering measurements were carried out using a triple-axis spectrometer, TOPAN at the JRR-3 reactor of JAEA at Tokai. The final neutron energy was fixed at  $E_f=14.8$  meV using a pyrolytic graphite (PG) monochromator and analyzer. The sequences of horizontal collimators were 40'-60'-S-60'-B where S denotes the sample position. A single crystal of  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  was grown by the self-flux method using excess FeAs. All measurements were conducted at room temperature.

We measured phonon dispersion along

[100] and [110] directions. Phonon dispersion was analyzed using a Born-von Karman force-constant model. The longitudinal and transverse force constants of 11 atomic pairs were chosen as fitting parameters, and the calculated energies were fitted to the measured data. As results we could not find any difference between non-doped  $BaFe_2As_2$  and superconducting  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ . The softening can be observed only in K doping samples. This suggests that the softening in  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  is due to reduction of interatomic force constants around (Ba,K) sites caused by substitution of divalent Ba by monovalent K ions.

[1] C. H. Lee et al., J. Phys. Soc. Jpn. 79, 014714 (2010).

1-3-10

Relationship between crystal structure and superconductivity in iron-based superconductors

C. H. Lee(A), K. Kihou(A), H. Eisaki(A), A. Iyo(A), M. Braden(B) and K. Yamada(C)

(A) AIST, (C) Universitat zu Koln, (B) WPI Tohoku Univ.

Recent discovery of superconductivity in LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> at superconducting temperature of T<sub>c</sub>=26K has triggered the energetic study of searching a new superconductor. Soon, it has been found that fluorine-free LnFeAsO<sub>1-y</sub> (Ln=lanthanoid) samples show superconductivity with maximum T<sub>c</sub>=55K. As the T<sub>c</sub> is very high, their cooper pairing mechanism could not be explained by the conventional BCS theory. To elucidate the mechanism, their crystal structure should be determined.

The crystal structure of LnFeAsO is characterized by two kinds of stacking layers LnO and FeAs. The Fe atom is surrounded by four As atoms in the FeAs layer forming a FeAs<sub>4</sub> tetrahedron. Charges are transferred from LnO to FeAs layers by substitution or introduction of defect of oxygen atoms. We focus our attention on crystal structure of FeAs layers, since superconductivity is induced in FeAs layers.

We conducted neutron diffraction measurements at HERMES of the Institute for Materials Research, Tohoku University, installed at the JRR-3 reactor of JAEA at Tokai. The obtained spectra were analyzed by the Rietveld method. Polycrystalline samples of LnFeAsO<sub>1-y</sub> (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Tb and Dy) were used for the measurements.

We have clarified the superconducting phase diagram of LaFeAsO<sub>1-y</sub> and NdFeAsO<sub>1-y</sub> by estimating the oxygen content. Both systems show superconductivity above y~0.06. But, doping dependence of T<sub>c</sub> is different. In LaFeAsO<sub>1-y</sub>, T<sub>c</sub> attains maximum values at around y=0.12 and decreases with increasing y. Whereas in NdFeAsO<sub>1-y</sub>, T<sub>c</sub> increases till y=0.26. It seems that there is no universal relationship between T<sub>c</sub> and carrier concentration.

Figure 1 shows As-Fe-As bond angle as

a function of T<sub>c</sub> in various pnictide superconductors [1]. The parameters of the samples showing almost maximum T<sub>c</sub> in each system are selected to eliminate the effect of carrier doping. The obtained lanthanoid dependence of crystal structure parameters in LnFeAsO<sub>1-y</sub> system shows that FeAs<sub>4</sub>-tetrahedrons form a regular shape around NdFeAsO<sub>1-y</sub>. Obviously, T<sub>c</sub> becomes maximum when FeAs<sub>4</sub>-tetrahedrons form a regular shape, indicating that there is a strong correlation between crystal structure and superconductivity.

[1] C. H. Lee et al., J. Phys. Soc. Jpn. 77, 083704 (2008).

[2] C. H. Lee et al., J. Phys. Soc. Jpn. 77, 44 (2008) Suppl. C.

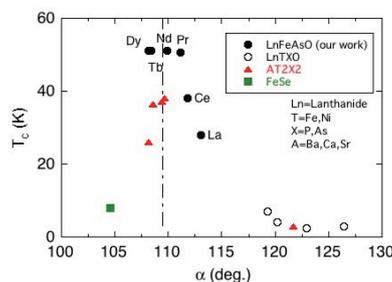


Fig. 1. T<sub>c</sub> vs As-Fe-As bond angle  $\alpha$  for various pnictide superconductors. Crystal structure parameters of samples exhibiting maximum T<sub>c</sub> in each system are plotted. The vertical dashed line indicates the bond angle of a regular tetrahedron ( $\alpha = 109.47$ ).

1-3-11

Substituting dependence of the ordered moment in BaFe<sub>2</sub>(As,P)<sub>2</sub>

S. Ibuka, K. Matan and T. J. Sato

NSL, ISSP, University of Tokyo and JST-TRIP

One major difference between conventional and high- $T_c$ -cuprate superconductors is the proximity to a competing magnetically ordered state in the latter, and it has long been believed that magnetic fluctuations could replace the role of phonons in mediating an electronpairing interaction. This mechanism could give rise to more tightly bound Cooper pairs, elevating the transition temperature. The recent discovery of iron pnictide superconductors [1] with  $T_c$  exceeding 50 K [2] in close proximity to antiferromagnetic order reinvigorates this idea.

BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> is one of the parent compounds of iron pnictide superconductors, which shows antiferromagnetic transition at  $T_N = 140$  K. In the early reports, it was shown that the transition temperature was suppressed by carrier doping and superconductivity was induced in the proximity to the vanishing point of the magnetic transition as the case of hole doping in (Ba,K)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [3] and electron doping in Ba(Fe,Co)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [4]. After that, a novel report [5] came in which showed the superconductivity at  $T_c = 30$  K induced by isovalent substitution in BaFe<sub>2</sub>(As<sub>0.68</sub>P<sub>0.32</sub>)<sub>2</sub>. The report has modified our common knowledge that varying the electron density is one of the essential way to break the magnetic stability. In this system, we may obtain experimental information which is kept away from the effect of carrier change and the data will become a desirable source to discuss the mechanism of the superconductivity theoretically in detail. Substituting dependency of the size of the ordered moment and the temperature development of it in the antiferromagnetic phase are basic physical quantities to study the role of magnetism in the superconductivity.

Then we made three powder samples of BaFe<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub> ( $x = 0.06, 0.15, 0.35$ ) and

have performed the magnetic elastic neutron scattering study at ISSP-GPTAS the triple-axis spectrometer. The samples were made by solid phase reaction at 1323 K for more than 72 h in an electric furnace. The data shown in Fig. 1 is a temperature dependence of the peak intensity at antiferromagnetic position  $Q = (103)_{Orth}$  taken with  $E_i = 14.7$  meV and the collimation of 40'-PG-40'-S-40'-PG-Open in a double-axis mode. For  $x = 0.06$  and 0.15, antiferromagnetic transition was observed at  $T \sim 125, 90$  K respectively. On the other hand, for  $x = 0.35$ , only which shows superconductivity in the three samples, intensity increase was not observed in the accuracy of this experiment. At lowest temperature ( $T = 3$  K), intensity increase was not observed even in other  $Q$  positions, either. From these results, we found that the ordered moment was certainly suppressed by P substitution, and it was completely suppressed and vanished at  $x = 0.35$  superconductor at all.

[1] Y. Kamihara *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 130, 3296 (2008).

[2] R. Zhi-An *et al.*, Chinese Phys. Lett. 25, 2215 (2008).

[3] M. Rotter *et al.*, Phys. Rev. Lett. 101, 107006 (2008).

[4] A. S. Sefat *et al.*, Phys. Rev. Lett. 101, 117004 (2008).

[5] S. Jiang *et al.*, J. Phys.: Cond. Mat. 21, 382203 (2009).

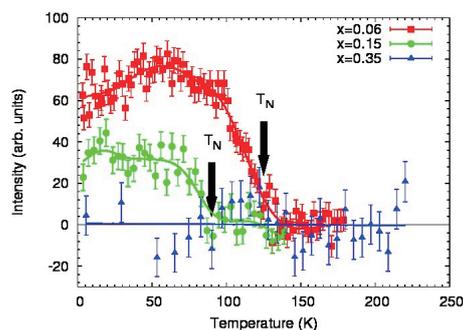


Fig. 1. Temperature dependence of magnetic intensity at  $Q = (103)$ .

1-3-12

### Competition or coexistence of multiple order parameters in the heavy fermion antiferromagnet $\text{CeRh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_5$

K. Deguchi<sup>1</sup>, N. Aso<sup>2</sup>, K. Wakishima<sup>1</sup>, Y. Ishikawa<sup>1</sup>, Y. Maeda<sup>1</sup>, N. K. Sato<sup>1</sup>, H. Yoshizawa<sup>3</sup>  
*Nagoya Univ.*<sup>1</sup>, *Univ. of the Ryukyus*<sup>2</sup>, *NSL-ISSP, Univ. of Tokyo*<sup>3</sup>

The heavy-fermion family of  $\text{CeMIn}_5$ , where M represents Ir, Co, or Rh, has attracted much interest on account of the relationship between superconductivity and magnetism.  $\text{CeCoIn}_5$  and  $\text{CeIrIn}_5$  are superconductors with SC transition temperatures of  $T_c = 2.3$  and  $0.4$  K, respectively.  $\text{CeRhIn}_5$  orders in an incommensurate antiferromagnetic phase with the modulation of  $q = (1/2, 1/2, 0.297)$  below  $T_N = 3.8$  K [1]. Interestingly, a new commensurate antiferromagnetic order with  $q = (1/2, 1/2, 1/2)$  was found in a  $x$ -range of  $0.25$ - $0.6$  for  $\text{CeRh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_5$ , and these two commensurate and incommensurate magnetic orders coexist with superconductivity [2]. A similar coexistence was also reported in  $\text{CeRh}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{In}_5$  [3]. Such an unusual coexistence of three different types of cooperative ordered states is quite unique among unconventional superconductors. However, for consideration of results in the  $\text{CeRh}_{1-x}\text{Co}_x\text{In}_5$  system, it is under debate if there is a coexistence region of the commensurate and incommensurate orders in a phase diagram [3, 4]. To elucidate the mechanism of the unconventional superconductivity in the  $\text{CeMIn}_5$  systems, therefore, it is important to examine their magnetic properties in more detail.

The key of this work is to reduce the inhomogeneity arising from a distribution of  $x$  because our preliminary results of thermodynamic experiments using single crystals of  $\text{CeRh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_5$  showed that the inhomogeneity may mislead us to an incorrect understanding of a phase diagram of the system. To avoid this, we intentionally prepared powdered polycrystalline samples of  $\text{CeRh}_{0.6}\text{Ir}_{0.4}\text{In}_5$  by melting single crystals of  $\text{CeRhIn}_5$  and  $\text{CeIrIn}_5$  with a tetra-arc furnace under a high-purity argon atmo-

sphere. The sample was put in a vanadium can with double-cylinder structure, and cooled down to  $0.7$  K using a  $^3\text{He}$  cryostat [5]. Neutron diffraction experiments were performed at ISSP/GPTAS installed in the research reactor JRR-3.

Figure 1 shows powder pattern of  $\text{CeRh}_{0.6}\text{Ir}_{0.4}\text{In}_5$  at  $T = 0.75$  K ( $< T_N$ ) and  $10$  K ( $> T_N$ ), obtained at GPTAS with the incident energy  $E_i \sim 13.7$  meV. We have found the Bragg reflection at an commensurate reciprocal point  $q = (1/2, 1/2, 1/2)$  below  $T_N$ , which are truly of magnetic origin since they disappear above  $T_N$ . It is noteworthy that an incommensurate magnetic order at reciprocal point  $q = (1/2, 1/2, 0.297)$  could not be detected within experimental resolutions, in contrast to previous studies with single crystals [2]. To clarify coexistence of different types of cooperative ordered states an mechanism of the unconventional superconductivity in the  $\text{CeMIn}_5$  systems, We now try to investigate other  $\text{CeRh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_5$  with polycrystalline samples. Figure 1 shows a powder pattern of  $\text{CeRh}_{0.6}\text{Ir}_{0.4}\text{In}_5$  at  $T = 0.75$  and  $10$  K, obtained at GPTAS with the incident energy  $E_i \sim 13.7$  meV. According to a previous report [2], the Néel temperature is about  $3.6$  and  $2.6$  K for the incommensurate and commensurate order, respectively. We have found the Bragg reflection at the commensurate reciprocal point  $q = (1/2, 1/2, 1/2)$ , which are truly of magnetic origin since it disappears above  $T_N \sim 2.7$  K. It is noteworthy that the incommensurate magnetic order at reciprocal point  $q = (1/2, 1/2, 0.297)$  was not detected within experimental resolutions. This result seems contrary to the previous neutron scattering experiments with single crystals [2], but consistent with our

thermodynamic experiments.

To clarify the coexistence of the different types of cooperative ordered states and to reveal the mechanism of the unconventional superconductivity in the CeMIn<sub>5</sub> systems, a further experiment is in progress for other compositions of CeRh<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub>In<sub>5</sub>.

**References**

- [1] P. G. Pagliuso *et al.*, *Phys. Rev. B* **64**, 100503 (2001).
- [2] A. D. Christianson *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 217002 (2005).
- [3] M. Yokoyama *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 103703 (2006).
- [4] S. Ohira-Kawamura *et al.*, *Phys. Rev. B* **76**, 132507 (2007).
- [5] TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION. Tokyo 142-8558, Japan.

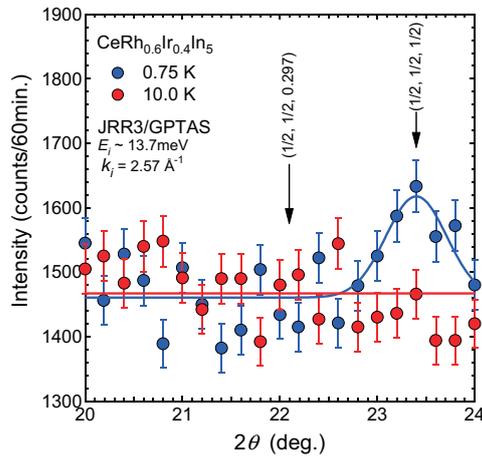


Fig. 1. Powder pattern of CeRh<sub>0.6</sub>Ir<sub>0.4</sub>In<sub>5</sub> obtained at T = 0.75 and 10 K.

1-3-12

1-3-13

Pressure-induced release of magnetic frustration in a quasi-kagome lattice YbAgGe

K. Umeo<sup>1</sup>, H. Kubo<sup>2</sup>, T. Onimaru<sup>2</sup>, K. Katoh<sup>3</sup>, N. Aso<sup>4</sup> and T. Takabatake<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Cryogenics and Instrumental Analysis Division, N-BARD, Hiroshima Univ.,  
1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 739-8526*

<sup>2</sup> *Department of Quantum Matter, ADSM, Hiroshima Univ.,  
1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 739-8530*

<sup>3</sup> *Department of Applied Physics, National Defense Academy, Yokosuka, 239-8686*

<sup>4</sup> *Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 106-1 Shirakata, Tokai, 319-1106*

The heavy-fermion antiferromagnet YbAgGe with the ZrNiAl-type structure undergoes two magnetic transitions at  $T_{M1} = 0.8$  K with a propagation vector  $\vec{k}_1 = [0, 0, 0.324]$  and  $T_{M2} = 0.65$  K with  $\vec{k}_2 = [1/3, 0, 1/3]$ . [1, 2] A tail in the specific-heat  $C(T)$  extended above  $T_{M1}$  was attributed to effects of magnetic frustration inherent to the quasi-Kagome lattice of the Yb sublattice. [1] Recently, an anomalous phase diagram of YbAgGe under pressures has been constructed from the  $C(T)$  and resistivity measurements. [3, 4] For  $P > 0.5$  GPa, the two transitions at  $T_{M1}$  and  $T_{M2}$  merge to one transition at  $T_M$ . [3] For  $0.5 < P < P^* = 1.6$  GPa,  $T_M$  remains constant, while  $T_M$  increases linearly above  $P^*$ . The magnetic entropy at  $T_M$  rises for  $P > P^*$ , while the Kondo temperature does not change. [4] These findings suggest that the sudden rise of  $T_M(P)$  for  $P > P^*$  is a consequence of the release of the magnetic frustration.

In the present work, in order to determine magnetic structures at ambient pressure, we performed neutron diffraction experiments. Measurements were performed on a single crystalline sample prepared by the Bridgman method. It was cooled down to 35 mK with a <sup>3</sup>He-<sup>4</sup>He dilution refrigerator.

Fig. 1 shows the temperature dependence of the integrated intensity of the magnetic peaks at  $\mathbf{Q} = (2/3, 0, 1/3)$  and  $(1, 0, 0.327)$ . The intensity of the peak at  $(1, 0, 0.327)$ , which includes background contribution, appears at 0.82 K ( $> T_{M1}$ ) and shows a maximum at 0.65 K ( $= T_{M2}$ ). Below

the temperature, the intensity of the peak at  $(1, 0, 0.327)$  rapidly decreases, while the intensity of the peak at  $(2/3, 0, 1/3)$  starts increasing at 0.65 K ( $= T_{M2}$ ) and saturates below 0.6 K. Between 0.6 K and 0.65 K both the peaks were observed, indicating that the transition at  $T_{M2}$  is of first order.

In  $T_{M2} < T < T_{M1}$ , the magnetic structure was determined by the model proposed by the group theory. This structure has a distorted 120° one on the  $c$  plane, where the moments are modulated along the  $c$ -axis. This magnetic structure is characteristic feature of the magnetic frustrated compounds. We are now in progress to analyse the data to determine the magnetic structure below  $T_{M2}$ .

References

- [1] K. Umeo *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn, **73** (2004)537.
- [2] B. Fåk *et al.*: Physica B **378-380** (2006)669.
- [3] K. Umeo *et al.*: Physica B **359-361** (2005)130.
- [4] H. Kubo *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn, **77** (2008)023704.

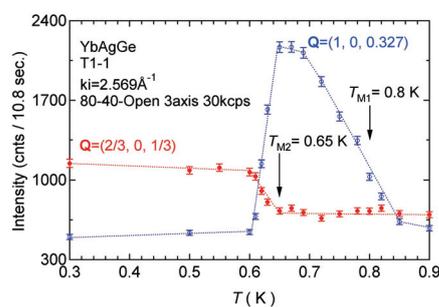


Fig. 1.  $T$  dependence of the integrated intensity of the magnetic peaks at  $\mathbf{Q}=(2/3, 0, 1/3)$  and  $(1, 0, 0.327)$ . The dotted lines are guides to the eye.

1-3-14

Magnetic structure of Nd<sub>1/3</sub>Sr<sub>5/3</sub>MnO<sub>4</sub>

Y. Oohara, M. Kubota and H. Kuwahara

*ISSP, Univ. of Tokyo, PF KEK and Fac. of Sci. & Tech, Sophia Univ.*

Orbital order brings about complex magnetic order in manganite compounds. In Nd<sub>1/4</sub>Mn<sub>7/4</sub>MnO<sub>4</sub>, the linear orbital order exhibits, which is responsible for the linear ferromagnetic chain order. There are Bragg intensities at (1/2 0 1/2) and identical points to that. On the other hand, the zig-zag orbital order exhibits in Nd<sub>1/3</sub>Mn<sub>5/3</sub>MnO<sub>4</sub>. Thus, we expect the different-type of magnetic order of Nd<sub>1/4</sub>Mn<sub>7/4</sub>MnO<sub>4</sub>.

Neutron Diffraction measurements were performed with ISSP triple-axis spectrometers, HQR at T11 and HER at C11.

Figure shows powder diffraction patterns of Nd<sub>1/3</sub>Mn<sub>5/3</sub>MnO<sub>4</sub>. The magnetic signal shows diffuse-like shape. There are peaks near (1/2 0 0), (1/2 0 1), and (1/2 0 2). It demonstrates that the magnetic order is two dimensional and the similar magnetic structure as Nd<sub>1/4</sub>Mn<sub>7/4</sub>MnO<sub>4</sub> in the c-plane, but becomes incommensurate order, which the frustration originated from the orbital zig-zag order may be responsible for.

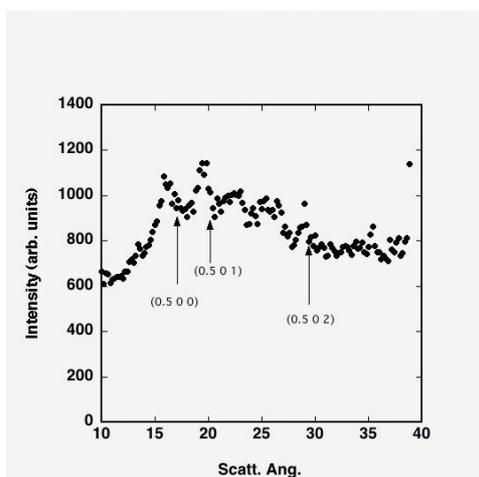


Fig. 1. Powder diffraction pattern of Nd<sub>1/3</sub>Mn<sub>5/3</sub>MnO<sub>4</sub> at 4K.

1-3-15

## Competition or coexistence of multiple order parameters in the heavy fermion antiferromagnet $\text{CeRh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_5$

K. Deguchi<sup>1</sup>, N. Aso<sup>2</sup>, K. Wakishima<sup>1</sup>, Y. Ishikawa<sup>1</sup>, Y. Maeda<sup>1</sup>, N. K. Sato<sup>1</sup>, H. Yoshizawa<sup>3</sup>  
*Nagoya Univ.*<sup>1</sup>, *Univ. of the Ryukyus*<sup>2</sup>, *NSL-ISSP, Univ. of Tokyo*.<sup>3</sup>

The heavy-fermion family of  $\text{CeMIn}_5$ , where M represents Ir, Co, or Rh, has attracted much interest on account of the relationship between superconductivity and magnetism.  $\text{CeCoIn}_5$  and  $\text{CeIrIn}_5$  are superconductors with SC transition temperatures of  $T_c = 2.3$  and  $0.4$  K, respectively.  $\text{CeRhIn}_5$  orders in an incommensurate antiferromagnetic phase with the modulation of  $q = (1/2, 1/2, 0.297)$  below  $T_N = 3.8$  K [1]. Interestingly, a new commensurate antiferromagnetic order with  $q = (1/2, 1/2, 1/2)$  was found in a  $x$ -range of  $0.25$ - $0.6$  for  $\text{CeRh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_5$ , and these two commensurate and incommensurate magnetic orders coexist with superconductivity [2]. A similar coexistence was also reported in  $\text{CeRh}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{In}_5$  [3]. Such an unusual coexistence of three different types of cooperative ordered states is quite unique among unconventional superconductors. However, for consideration of results in the  $\text{CeRh}_{1-x}\text{Co}_x\text{In}_5$  system, it is under debate if there is a coexistence region of the commensurate and incommensurate orders in a phase diagram [3, 4]. To elucidate the mechanism of the unconventional superconductivity in the  $\text{CeMIn}_5$  systems, therefore, it is important to examine their magnetic properties in more detail.

The key of this work is to reduce the inhomogeneity arising from a distribution of  $x$  because our preliminary results of thermodynamic experiments using single crystals of  $\text{CeRh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_5$  showed that the inhomogeneity may mislead us to an incorrect understanding of a phase diagram of the system. To avoid this, we intentionally prepared powdered polycrystalline samples of  $\text{CeRh}_{0.6}\text{Ir}_{0.4}\text{In}_5$  by melting single crystals of  $\text{CeRhIn}_5$  and  $\text{CeIrIn}_5$  with a tetra-arc furnace under a high-purity argon atmo-

sphere. The sample was put in a vanadium can with double-cylinder structure, and cooled down to  $0.7$  K using a  $^3\text{He}$  cryostat [5]. Neutron diffraction experiments were performed at ISSP/GPTAS installed in the research reactor JRR-3.

Figure 1 shows a powder pattern of  $\text{CeRh}_{0.6}\text{Ir}_{0.4}\text{In}_5$  at  $T = 0.75$  and  $10$  K, obtained at GPTAS with the incident energy  $E_i \sim 13.7$  meV. According to a previous report [2], the Néel temperature is about  $3.6$  and  $2.6$  K for the incommensurate and commensurate order, respectively. We have found the Bragg reflection at the commensurate reciprocal point  $q = (1/2, 1/2, 1/2)$ , which are truly of magnetic origin since it disappears above  $T_N \sim 2.7$  K. It is noteworthy that the incommensurate magnetic order at reciprocal point  $q = (1/2, 1/2, 0.297)$  was not detected within experimental resolutions. This result seems contrary to the previous neutron scattering experiments with single crystals [2], but consistent with our thermodynamic experiments.

To clarify the coexistence of the different types of cooperative ordered states and to reveal the mechanism of the unconventional superconductivity in the  $\text{CeMIn}_5$  systems, a further experiment is in progress for other compositions of  $\text{CeRh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_5$ .

### References

- [1] P. G. Pagliuso *et al.*, *Phys. Rev. B* **64**, 100503 (2001).
- [2] A. D. Christianson *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 217002 (2005).
- [3] M. Yokoyama *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 103703 (2006).
- [4] S. Ohira-Kawamura *et al.*, *Phys. Rev. B* **76**, 132507 (2007).
- [5] TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION. Tokyo 142-8558, Japan.

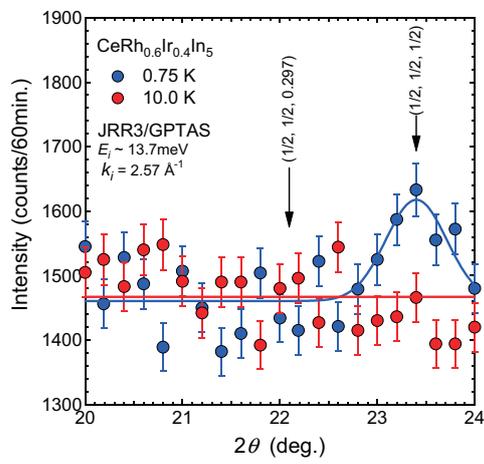


Fig. 1. Powder pattern of  $\text{CeRh}_{0.6}\text{Ir}_{0.4}\text{In}_5$  obtained at  $T = 0.75$  and  $10$  K. Arrows show the expected Bragg-peak positions of incommensurate and commensurate antiferromagnetic orders.

1-3-15

1-3-16

Pressure induced superconductivity in SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>

K. Munakata(A,C), S. Ibuka(B, C), H. Ishida(B,C), K. Matan(B, C), K. Ohgushi(A, C), M. Nishi(B), Y. Uwatoko(A,C), T. J. Sato(B, C)

(A) ISSP, (B) ISSP-NSL, (C) TRIP-JST

In 2008, a group in Japan reported high-T<sub>c</sub> superconductivity in the Fe-based layered material LaFeFAsO [1]. Since then, a boom of the superconductivity research has been continuing all over the world to date. Soon after the discovery, it was found that the superconducting phase is situated in vicinity of the antiferromagnetically ordered phase, which suggests a close relation between the superconductivity and antiferromagnetic fluctuation, as has been suggested in the cuprate superconductors. For such a case, it is crucial to know if the superconducting phase can coexist with the antiferromagnetic phase or not. To date, however, this is not clear, since most of the phase diagram studies have been carried out in the carrier doped systems, where chemical inhomogeneity is inevitable. We therefore perform neutron diffraction study under hydrostatic pressure, where such chemical inhomogeneity is absent in principle.

The neutron diffraction experiment has been performed using single crystals of SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> grown by the self-flux method [2]. The diffraction experiment has been performed using the triple-axis spectrometer ISSP-GPTAS, operated in the double-axis mode. The palm cubic anvil cell was used to generate a hydrostatic pressure up to 7 GPa; to maintain good hydrostaticity and to reduce the background, we have employed deuterated glycerol as a pressure medium.

Shown in Fig. 1 is the resulting pressure dependence of the ordered magnetic-moment size. This has been obtained by using the integrated intensity of the 103 reflections, normalized to that of the nuclear Bragg intensity at the 206 position. It can be clearly seen that the long-range ordered moment

disappears around 5 GPa, where the coexistence of the antiferromagnetic and superconducting domains is suggested in the NMR study [3]. Our result clearly excludes the possibility of coexisting long-range antiferromagnetic order of the stripe type and the superconducting phase. By combining the NMR result, it may be inferred that the different type of the long-range antiferromagnetic order establishes at higher temperature, or the antiferromagnetic order becomes short-ranged. Further study is in progress to clarify this issue.

[1] Y. Kamihara et al., J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 3296.

[2] R. Morinaga et al., Jpn. J. Appl. Phys. 48 (2009) 013004.

[3] K. Kitagawa et al., Phys. Rev. Lett. 103 (2009) 257002.

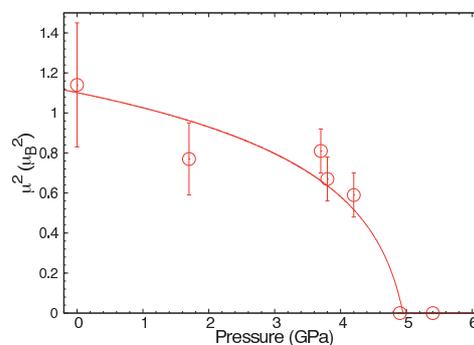


Fig. 1. Pressure dependence of the ordered moment size determined using the integrated intensity of the 103 reflection.

**1. 中性子散乱 4) 非晶質・液体**

**1. Neutron Scattering 4) Amorphous · Liquid**

This is a blank page.

1-4-1

Mixing State of Benzene Solutions of Imidazolium-based Ionic Liquid, C12mim+TFSA-

T. Shimomura, T. Takamuku  
*Saga University*

Room-temperature ionic liquids (RT-ILs) have unique properties, such as extremely low vapor pressure, thermal stability, nonflammability, high polarity, and electroconductivity. However, their high viscosity is a serious problem for application of ionic liquids in many fields. Thus, RT-ILs are frequently used by mixing with conventional molecular liquids, such as water, methanol, and acetonitrile. In the present work, an effect of pi-pi interaction on the mixing state of benzene solutions of 1-dodecyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (C12mim+TFSA-) has been elucidated using small-angle neutron scattering (SANS) technique.

C12mim+TFSA- was synthesized by a conventional method [1]. Sample solutions were prepared by mixing C12mim+TFSA- with deuterated benzene (C6D6) at various benzene mole fractions  $X_{C6D6}$ . SANS intensities of the sample solutions at 298 K were measured on the SANS-U spectrometer with the camera lengths of 1, 4 and 8 m.

Figure 1 shows the Ornstein-Zernike correlation lengths  $\xi_i$  of C12mim+TFSA-C6D6 solutions estimated from the SANS spectra as a function of  $X_{C6D6}$ . The  $\xi_i$  values of C12mim+TFSA-C6D6 solutions gradually increase with increasing  $X_{C6D6}$  from 0.9 and reach a maximum at  $X_{C6D6} = 0.99$ . However, the  $\xi_i$  value of the solution decreases at  $X_{C6D6} = 0.995$ . Thus, C12mim+TFSA- is heterogeneously mixed with C6D6 in the very narrow mole fraction range of  $0.9 < X_{C6D6} < 0.995$  with the maximum at  $X_{C6D6} = 0.99$ . The present SANS results, together with the results from ATR-IR, NMR, and LAXS measurements, suggest that C12mim+TFSA- form clusters in the solutions. The pi-pi inter-

action between the imidazolium ring and C6D6 may stabilize C12mim+TFSA- clusters in the solutions. However, the clusters are disrupted above  $X_{C6D6} = 0.99$  due to the solvation of C12mim+ and TFSA- by the large amount of C6D6.

Reference

[1] Nockemann, P.; Binnemans, K.; Driesen, K. *Chem. Phys. Lett.*, 415 (2005) 131.

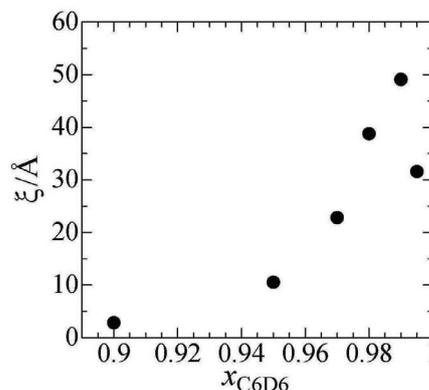


Fig. 1. Figure 1. Ornstein-Zernike correlation lengths  $\xi_i$  of C12mim+TFSA-C6D6 solutions as a function of C6D6 mole fraction.

1-4-2

Intermolecular Structure between Urea Molecule and Metal Ions in Concentrated Aqueous Solutions

Kameda Y., Miyazaki T., Onodera S., Amo Y., Usuki T.

Department of Material and Biological Chemistry, Faculty of Science, Yamagata University

Neutron diffraction measurements were carried out for  $6\text{Li}/7\text{Li}$ ,  $35\text{Cl}/37\text{Cl}$ , and  $14\text{N}/15\text{N}$  isotopically substituted concentrated aqueous urea solutions involving  $^*\text{LiCl}$  and  $\text{Na}^*\text{Cl}$  salts in order to obtain information concerning intermolecular structure between the urea molecule and coexisting ions in concentrated aqueous solutions.

Six sample solutions with different isotopic compositions, I.  $(\text{Na}^{35}\text{Cl})_{0.05}[(^{14}\text{ND}_2)_2\text{C}=\text{O}]_{0.1}(\text{D}_2\text{O})_{0.85}$ , II.  $(\text{Na}^{\text{nat}}\text{Cl})_{0.05}[(^{14}\text{ND}_2)_2\text{C}=\text{O}]_{0.1}(\text{D}_2\text{O})_{0.85}$ , III.  $(\text{Na}^{\text{nat}}\text{Cl})_{0.05}[(^{15}\text{ND}_2)_2\text{C}=\text{O}]_{0.1}(\text{D}_2\text{O})_{0.85}$ , IV.  $(6\text{LiCl})_{0.1}[(^{14}\text{ND}_2)_2\text{C}=\text{O}]_{0.1}(\text{D}_2\text{O})_{0.8}$ , V.  $(7\text{LiCl})_{0.1}[(^{14}\text{ND}_2)_2\text{C}=\text{O}]_{0.1}(\text{D}_2\text{O})_{0.8}$ , and VI.  $(7\text{LiCl})_{0.1}[(^{15}\text{ND}_2)_2\text{C}=\text{O}]_{0.1}(\text{D}_2\text{O})_{0.8}$ , were employed in the present study.

Diffraction measurements were made at 298 K using ISSP diffractometer, 4G (GP-TAS) installed at the JRR-3M research reactor with an incident neutron wavelength of 1.090 Å. Scattered intensities were collected over the angular range of  $3 < 2\theta < 118$  deg. After corrections for the background, absorption, multiple and incoherent scatterings, observed scattering intensities were converted to the scattering cross sections.

The first-order-difference functions [1] were evaluated by a numerical difference between observed scattering cross sections for sample solutions with different isotopic compositions. Fourier transform of the difference function gives the distribution function around the substituted atom. For NaCl-urea solutions, two distribution functions,  $G_{\text{Cl}}(r)$  (around Cl<sup>-</sup>) and  $G_{\text{N}}(r)$  (around N atom of urea), were successfully determined as indicated in Fig. 1a. Distribution functions,  $G_{\text{Li}}(r)$  (around Li<sup>+</sup>) and  $G_{\text{N}}(r)$  (around N atom of urea), were obtained as shown in Fig. 1b.

Preliminary analysis of the observed  $G_{\text{Cl}}(r)$  (Fig. 1a) indicates that there are ca. 6 nearest neighbor water molecules around the chloride ion. The value agrees well with that reported for various aqueous solutions, which implies that the first hydration shell of the chloride ion is well maintained in the presence of the urea molecule. On the other hand, relatively small second peak appearing in the distribution function around the lithium ion,  $G_{\text{Li}}(r)$  (Fig. 1b) may suggest that the first hydration shell of Li<sup>+</sup> is significantly affected by coexisting urea molecule.

Reference

[1] J. E. Enderby, G. W. Neilson, "Water, A Comprehensive Treatise", Plenum press, New York (1979), Vol. 6, p. 1.

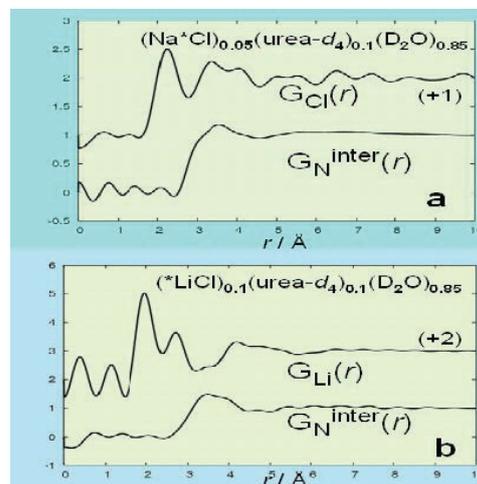


Fig. 1. Fig. 1. a)  $G_{\text{Cl}}(r)$  and  $G_{\text{N}}^{\text{inter}}(r)$  functions observed for NaCl-urea-D<sub>2</sub>O solutions. b) Distribution functions,  $G_{\text{Li}}(r)$  and  $G_{\text{N}}^{\text{inter}}(r)$  functions observed for LiCl-urea-D<sub>2</sub>O solutions.

1-4-3

Diffusional dynamics of water molecules in lower alcohol aqueous solutions at low temperature.

K. Maruyama(A), M. Nakada(B), T. Kikuchi(C), and O. Yamamuro(C)

(A)Fac. Sci., Niigata Univ., (B) Grad. Sch., Niigata Univ., (C)ISSP-NSL Univ. Tokyo

We carried out the quasielastic neutron scattering (QENS) measurements for n-propyl alcohol aqueous solutions by using High Resolution Clod Neutron Scattering Spectrometer AGNES. The sample were mixtures of deuterized propanol (C3D7OH) and light water (H2O), and the compositions of n-propyl alcohol  $x_p$  were 0.0 to 0.17. The self diffusion of water molecules was mainly observed because of the vary large incoherent scattering cross section of H. The measurements were carried out with the high resolution mode of AGNES and over the temperature range of 268 to 343 K. The obtained spectra were well distinguishable from that of vanadium used as the resolution function, which means that they have enough resolution to analyze.

In order to get an information of diffusive dynamics of water molecules in n-propyl alcohol aqueous solutions, we analyzed  $S(Q,E)$ 's with relaxing cage model (RCM)[1]. The agreement of fitting of experimental data with RCM analysis was good in whole E range (see fig. 1). Then we obtained diffusion coefficients D of water molecules in every measured solutions. The values of D obtained from the measurements with high resolution mode show good agreement with the values in ref. 2. This agreement is quantitatively better than the values of previous measurement with standard mode.

Figure 2 shows an Arrhenius plot of D for the solutions of  $x_p = 0.10$  and  $0.17$ . The plot of D for pure water is also shown in this figure. The plot for  $x_p=0.17$  seems to turn down around 298 K, which suggests that the diffusive dynamics of water molecules in the solution of  $x_p = 0.17$  changes at this temperature. This result is consistent with previous result, i.e. the almost all water

molecules hydrophobically hydrate to alcohol molecules or clusters at the concentration of  $x_p = 0.17$  and at the temperature of 298 K. By using high resolution mode of AGNES, we could obtain useful data for analyzing the temperature dependence of the diffusional dynamics of water molecules.

[1] M. Nakada, K. Maruyama, O. Yamamuro, and M. Misawa, J. Chem. Phys. 130 (2009) 074503.

[2] E. Hawlicka, and L. A. Woolf, J. Phys. Chem. 96 (1992) 1554.

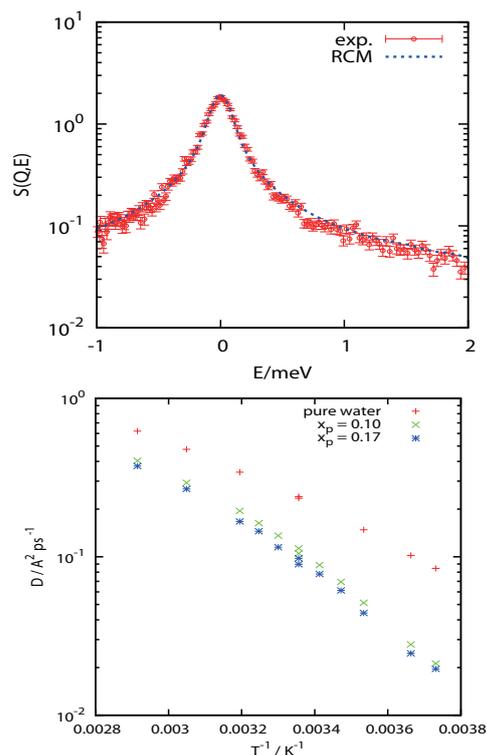


Fig. 1. The fitting of  $S(Q,E)$  with the RCM. Fig. 2 The Arrhenius plot of diffusion constant of water molecules.

## 1-4-4

## In-situ neutron quasi-elastic scattering of meso-porous silica modified by sulfo group

T. Otomo (1), S. Takata(2), K. Kamazawa(3), S. Fujita(3), M. Kofu(4), O. Yamamuro(4)  
*High Energy Accelerator Research Organization (KEK) (1), Japan Atomic Energy Agency (JAEA) (2), Toyota Central R&D Labs. Inc. (3), The University of Tokyo (4)*

Meso-porous silica (MCM-41), which silanol groups on the surface were replaced with sulfo groups, shows high proton conductivity with low density of acid group. The purpose of this study was to reveal its proton kinetics in angstrom scale from diffusion constant, hopping distance and residential time of protons measured by neutron quasi-elastic scattering.

Quasi-elastic spectra of following samples were measured by “High-resolution mode” of AGNES spectrometer of ISSP.

- 1) perfluorosulfonic acid (0%RH)
- 2) perfluorosulfonic acid (~40%RH)
- 3) perfluorosulfonic acid (~80%RH)
- 4) MCM-41 (0%RH)

“RH” means relative humidity. Each sample has pores of 2-3 nm diameter and introduced proton was 1.4mmol/g. The sample temperature was at 25 C. RH was realized by adsorbing water vapor in the neutron beam. It means sample 1) ~ 3) are sample.

It was found out that even in the 0% RH sample, quasi-elastic component was observed. By increasing RH value, quasi-elastic components were gradually increased. On the contrast, MCM-41 (0%RH) showed no quasi-elastic intensity as expected. These results suggest that there are movable protons on the surface of perfluorosulfonic acid. It is also expected that the quasi-elastic components at high RH value consist of two components. In our previous quasi-elastic experiments of meso-porous silica (FSM-16), two components model was successful and each components represents slow diffusion water which was strongly confined by surface silanol group and first diffusion of bulk-like water.

To derive diffusion constant and other parameters further analysis is on-going. However, the statistics of spectra are poor since water contents in perfluorosulfonic acid were quite small (1/5 of FSM-16). This is unsurprising effect of introducing hydrophobic group. And the adsorption rate of water vapor in the in-situ environment was quite slow: we had to consume our beam time for water adsorption. Sample environment or sample preparation should be improved to obtain better statistics.

**1. 中性子散乱 5) 高分子**



**1. Neutron Scattering 5) Polymer**

This is a blank page.

1-5-1

## Combined SANS, WANS, and Weighing Studies of Microbial Cellulose in Drying Process

Y. Zhao, S. Koizumi and T. Hashimoto

*Quantum Beam Science Directorate, JAEA, Tokai, Ibaraki 319-1195*

It is well known that the microbial cellulose (MC) is exceptionally pure, containing no hemicellulose, lignin or other substances typical of plant cellulose. Features that make MC useful for applications include its high elasticity, which is especially important in the case of medical dressings, highly crystalline structure, and superior mechanical strength. Additionally, MC has high water holding capacity, and is composed of trace amount of cellulose microfibrils and large amount of water. Due to these advantages, MC has been used as electronic paper display, metal catalysts carrier, acoustic membranes in speakers, artificial blood vessels and wound dressing. We studied the structural change of the microbial cellulose in the drying process by means of combined time-resolved measurements of small-angle neutron scattering (SANS), wide-angle neutron scattering (WANS), and weighing, as schematically illustrated in Fig.1. Combining the three Tr-techniques, we are able to observe the structural change of the cellulose network in two different length scales on a rigorously common time scale, e.g., the changes in microscopic structure (the concentration fluctuations of cellulose fibrils and the air voids generated upon drying), the geometry and structure change in mesoscopic scale (the size and total weight of the specimen, the water concentration or hydrogen density in the scattering volume), and interrelationships between the structural changes. We found the drying process is divided into three time regions, defined by Region I, II and III. In Region I, 3-dimensional shrinkage occurs and the weight loss is fast. While in Region II, only 1-dimensional shrinkage is observed, hence the weight loss slows down. In Region III, all changes stop, indicating the drying process is over, however, still partial of water

remains, which is believed to be bound water. We observe that the microscopic structure of cellulose fibrils itself, at q-range (q denotes magnitude of scattering vector) covered in this study, does not change upon drying, but the amount of air voids does. In addition, the drying ways are found to influence the size of the air voids dramatically. The faster the drying process is, the larger the air voids are. To date, there is no study so far that uses such a combination of real-time methods as this study does on the same single batch of cellulose system. Owing to this unique experimental method, all the experimental findings may be directly observed unequivocally. The results imply the followings. Deuterium labeling medium makes the drying process completely visible. The layer-by-layer structure of the cellulose network brings about the change from 3-dimensional shrinkage to 1-dimensional shrinkage upon drying. Drying ways determine the size of air voids. It is intriguing to note that this study of time-change in hierarchical structure levels of a system, offers a primitive example of information transmittance among different structure levels, which is important in living biological systems in general.

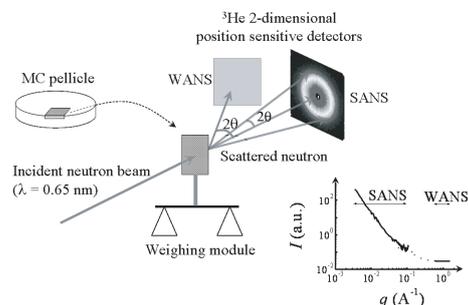


Figure 1: Schematics of experimental setup.

原子炉 : JRR-3    装置 : SANS-J(C3-2)    分野 : 中性子散乱 (高分子)

## 1-5-2

## Distribution and Accumulation of Water in the Polymer Electrolyte Fuel Cell Performed by Small-Angle Neutron Scattering

A. Putra, D. Yamaguchi and S. Koizumi

Quantum Beam Science Directorate, JAEA, Tokai, Ibaraki 319-1195

**Introduction.** During an operation of polymer electrolyte fuel cell (PEFC), water is generated in individual cell elements as a result of electrochemical reaction, transportation and exclusion of water. Distribution of the water in the fuel cells directly affects an operation performance of PEFC. Therefore, it is crucial to determine simultaneously and insitu the distribution and accumulation of the water appeared in the individual cell elements belonging to a given single fuel cell under operation.

**Method.** In this study, insitu observation of aging process of a membrane electrode assembly (MEA) with an active area of 50 x 50 cm was performed in the PEFC using SANS. The MEA elements consist of a Nafion 212 sandwiched with carbon-supported catalyst of Pt and Pt-Ru for cathode and anode <sup>1)</sup>. The PEFC temperature and dew-points of the anode and the cathode was controlled at 80° C. The flow rates of hydrogen and air were set at 180 and 800 ml/min. The current density was increased step-wisely from 0 to 920 mA/cm<sup>2</sup> with duration of 60 s at each current density. The SANS measurements was performed on the operating PEFC using the focusing and polarizing SANS spectrometer (SANS-J-II) at research reactor JRR-3, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Japan <sup>2) 3)</sup>.

**Result.** Figure 1 shows SANS profiles of the 4<sup>th</sup> aging process of an operating PEFC with increasing current densities from 0 to 920 mA/cm<sup>2</sup>. Scattering maximum, is so called the “ionomer peak” correspond to the swelling of ion-cluster by water. By increasing the current density, the peak height increased and the peak position moved to the lower scattering vector,  $q$  value. These tendency indicated large amount of water was distributed and accumulated in ion channels. The  $q$  related to the magnitude of interdomain

distance,  $L_{ion}$  between ion channels itself. The  $L_{ion}$  was determined from  $q$  by  $L_{ion}=2\pi/q$ . Shift of the peak to the lower  $q$  indicated increasing in  $L_{ion}$ , and as a consequence, the accumulation of water in ion channel increased. In summary, the SANS method was capable to detect, visualize and determine distribution and accumulation of water microscopically in a MEA of an operating PEFC.

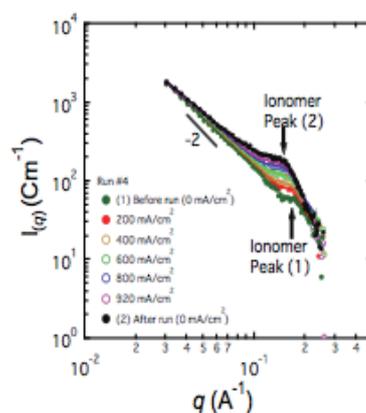


Figure 1: SANS profiles obtained from the 4<sup>th</sup> aging process of an operating PEFC with increasing a current density from 0 to 920 mA/cm<sup>2</sup>.

### References

- 1) S. Koizumi, et al :“Focusing and polarized neutron small-angle scattering spectrometeer (SANS-J-II). The challenge of observation over length scales from angstrom to a micrometre”, J. Apply. Cryst, **40**, s474(2007).
- 2) H. Iwase, et al :“A combined method of small-angle neutron scattering and neutron radiography to visualize water in an operating fuel cell over a wide length scale from nano to millimeter”, Nucl. Ins. Meth. Phys. Res. A , **A605**, 95(2009).
- 3) A. Putra, et al :“In-situ observation of dynamic water behavior in polymer electrolyte fuel cell by combined method of Small-Angle Neutron Scattering and Neutron Radiography”, J. Phys. Conf. Ser, *inpress*

原子炉 : JRR-3      装置 : SANS-J(C3-2)      分野 : 中性子散乱 (高分子)

1-5-3

## Characterization of Swollen Structure of High-density Polyelectrolyte Brushes in Salt Solution by Neutron Reflectivity

Y. Terayama<sup>1</sup>, M. Kobayashi<sup>2</sup>, A. Takahara<sup>\*1,2,3</sup><sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Kyushu University, <sup>2</sup>Japan Science and Technology Agency, ERATO, <sup>3</sup>Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

The behavior of polyelectrolyte brushes at salt solution interface is important for applications in medical materials, as these materials are in contact with blood and other body fluids containing salts. We investigated the dependence of swelling brush conformation on the ionic strength analyzed by neutron reflectivity (NR) of zwitterionic type polyelectrolyte and cationic polyelectrolyte brushes prepared by surface-initiated atom transfer radical polymerization of 2-(methacryloyloxy)ethyl phosphorylcholine (MPC) and 2-(methacryloyloxy)ethyltri methyl ammonium chloride (MTAC), respectively.

The polyelectrolyte brushes were prepared on quartz surface. NR was measured by a multilayer interferometer for neutrons (MINE) in JRR-3 at TOKAI, using wavelength  $\lambda = 0.88$  nm with an accuracy of 2.7 %. A neutron beam was irradiated from a quartz substrate to the interface between heavy water (D<sub>2</sub>O) and the polymer brush on quartz glass. The incident slit width were adjusted to maintain a 55 mm footprint size on the sample surface. The scattering vector,  $q$ , in specular reflectivity is defined by  $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ . The NR profiles were analyzed by fitting calculated reflectivity from model scattering length density profiles to the data using Parratt32 software.

Fig. 1 shows the NR curves and scattering length density (SLD) profiles of poly(MTAC) brush in D<sub>2</sub>O and 1.0 - 5.6 M NaCl/D<sub>2</sub>O. The SLD of poly(MTAC) brush in pure D<sub>2</sub>O was increased from  $5.20 \times 10^{-4}$  to  $6.36 \times 10^{-4}$  nm<sup>-2</sup> along with the distance from the substrate. The gradient profile indicated that the polymer chains in D<sub>2</sub>O were stretched up to ca. 80 nm. When

the poly(MTAC) brush was immersed in the 5.6 M NaCl/D<sub>2</sub>O solution, the reduction in roughness and thickness of swelling brush layer was observed, as shown in Fig. 1(f). The brush layer height was 69 nm. The hydrated salt ions screened the repulsive interaction between quarternary ammonium groups of the brush, forming a more shranked chain conformation.

On the other hand, no structural change was observed in swollen poly(MPC) brush even in a salt solution, although the NR profiles were not shown here. Poly(MPC) is a quite unique polyelectrolyte of which chain structure in a aqueous solution hardly changed by salt effect probably due to a weak intermolecular interaction of phosphorylcholine units[1].

### References

(1) Matsuda Y, Kobayashi M, Annaka M, Ishihara K and Takahara A 2008, *Langmuir* 24 8772.

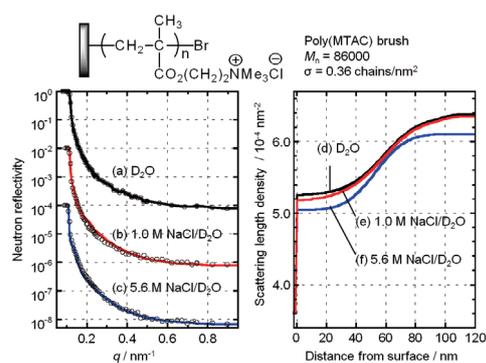


Fig. 1. Fig 1. NR curves of poly(MTAC) brush in (a) D<sub>2</sub>O, (b) 1.0 M NaCl, (c) 5.6 M NaCl in D<sub>2</sub>O, and (d)-(f) their corresponding neutron SLD profiles along with the distance from quartz surface, respectively. Scattering vector  $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$  at  $\lambda = 0.88$  nm.

## 1-5-4

## Detailed analysis for shish-kebab structural formation process with small angle neutron scattering

Go Matsuba, Kazuko Kawashima, Koji Nishida and Toshiji Kanaya  
*Yamagata University, Kyoto University*

Crystallization of polymers under flows have been extensively investigated because during most polymers processing the polymers are exposed to various flows such as elongational, shear and mixed flows. Many experimental evidences have established that these flow processes can significantly affect the crystallization kinetics and final morphology. Imposed flow conditions that are temperature, shear rate and so on, are variables that affect the development of flow-induced structure and have strong impact on all processes of crystal growth and morphology. For example, when polymer crystallizes under flows, the so-called shish-kebab structure could be observed. The shish-kebab structure consists of long central fiber core (shish) and lamellar crystals (kebab) periodically attached along the shish structure. It is believed that the shish structure is a molecular basis of ultra-high modulus and ultra-high strength fiber.

For more detailed analysis of shish kebab structure, we carried out the neutron and x-ray scattering measurements in elongated PE sample of deuterated low molecular weight and ultra-high molecular weight hydrogenated PE. The long oriented structure had radius of 1 micron and length of  $\sim 12$  micron and included about three extended chain crystals with radius of  $\sim 4.5$  nm. The complemented analysis of neutron and x-ray beam was one of most powerful methods for clarification of complicated structure like shish-kebab. In this work, we have performed the time-resolved SANS and SAXS measurements in order to clarify the shish-kebab structure formation process in more detail especially focusing on shish formation process.

In this experiment we used two PEs to prepare a blend. One is high molecular weight hydrogenated polyethylene

(HMW-h-PE) with molecular weight  $M_w = 2,000,000$  and the other is low molecular weight deuterated PE (LMW-d-PE) with  $M_w = 600,000$ , where  $M_w$  is the weight-average molecular weight. HMW-h-PE and LMW-d-PE were dissolved in hot *o*-dichlorobenzene with antioxidant reagent (2,6-*t*-butyl-*p*-cresole) to form a homogeneous solution at 145 °C under a nitrogen atmosphere. After keeping the solution at 145 °C for 2 h, it was poured into methanol to make precipitation. The blended sample was filtered from *o*-dichlorobenzene and rinsed with methanol. The precipitation was vacuum-dried at room temperature for several days and then hot-pressed at 170 °C for 3 min and quenched rapidly to ice/water to obtain a film about 0.5 mm thick.

Small-angle neutron scattering (SANS) measurements were performed using SANS-U spectrometer at JRR-3 reactor in JAEA, Tokai. In the SANS-U spectrometer, the scattering vector  $Q$  range was from 0.007 to 0.06  $\text{\AA}^{-1}$ . Small angle x-ray scattering measurements were carried out using apparatus installed at the beam-line BL-15A in Photon Factory, KEK, Tsukuba, Japan. The range of the length of scattering vector  $Q$  was 0.008 and 0.15  $\text{\AA}^{-1}$ .

At first we performed the structural formation process of drawing polyethylene blends with time-resolved SAXS and SANS measurements at 125 °C. The shish-kebab structure formation process was observed with both SAXS and SANS measurements. From 2D analysis, it was found that the isotropic spherulites become "depressed" along the elongation direction, suggesting that inter-lamella distance was expanded by the drawing process. After that, lamella crystal stacking (or kebab

formation) could be observed from SAXS and SANS measurements, while streak-like scattering profile from shish-structure was observed only in the SANS pattern. For more detailed analysis, we observed the lamella thickening. Above drawing ratio of 4, the kebab structure was disappeared, while the streak-like scattering profiles grew strongly. This suggests that polymer chains in the kebab were gradually merged into the extended chain crystals (shish-structure) on further drawing. However, the number density of shish-structure is not so high to be detected with x-ray scattering measurement, but the shish scattering was enhanced in the SANS scattering profile due to the strong scattering contrast between deuterated and hydrogenated PEs. The number of shish-structure was then evaluated from these SANS profiles.

1-5-4

1-5-5

## Dynamics of nano-meter-sized domains on a vesicle

Masayuki Imai and Yuka Sakuma  
*Ochanomizu University*

Using a contrast matching technique of small angle neutron scattering (SANS) we have investigated a phase separation to liquid-disordered and liquid-ordered phases on ternary small unilamellar vesicles (SUVs) composed of deuterated-saturated, hydrogenated-unsaturated phosphatidylcholine lipids and cholesterol, where the equilibrium size of these domains is constrained to less than 10 nm by the system size. Below a miscibility temperature, we observed characteristic scattering profiles with a maximum, indicating formation of nano-meter-sized domains on the SUVs. The observed profiles can be described by a multi-domain model rather than a mono-domain model. From the fitting we extracted the domain size, number of domains on a vesicle, and the scattering contrast between the domain and the surrounding solvent. Using these parameters, we established a phase diagram of the ternary vesicle.

1-5-6

Vesicle structures below the Krafft temperature in a surfactant solution  
 -Hyperswollen lamellar phase coexisting with vesicles-

Youhei Kawabata, Tomoaki Shinoda and Tadashi Kato  
 Tokyo Metropolitan University

In a binary system consisting of surfactant and water, a hydrated solid phase is formed below the Kraft temperature, where the hydrophobic tails extend to the length with all trans. The hydrated solid phase is a two-phase coexistence of excess water and lamellar structure  $L_{\beta}$  of bilayers whose hydrophilic tails are interdigitated. We have ever investigated the structural formation of the hydrated solid phase in the  $C_{16}E_6$ /water and  $C_{16}E_7$ /water system [ $C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{6,7}OH$ ] by means of small angle X-ray and neutron scattering (SAXS, SANS) and optical microscope. In the  $C_{16}E_7$  system, hollow vesicles are formed as shown in Fig.1 (upper), which is obtained from our confocal microscope measurements. It has been found that the vesicle formation deeply depends on quenched temperature. Especially, in the last SANS proposal, we found the hyperswollen lamellar structure, whose repeat distance is about 84 nm, at 4 °C.

In this report, we investigate the temperature dependence of SANS profiles by changing various quench conditions, and inspect temperature range of the formation of the hyper-swollen lamellar structure.

The SANS experiments were carried out using the SANS-U spectrometer. The momentum transfer  $Q$  ranged over  $0.003 \leq Q \leq 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ . The Krafft temperature is 15 °C for the  $C_{16}E_7$  system. Temperature was jumped to 6 ~ 14 °C. The concentration of  $C_{16}E_7$  is 10 wt%.

The lower figure of Fig.1 shows the temperature dependence of the SANS profiles. The profile at 4 °C was obtained in the previous experiments, and the Bragg peak can be clearly seen. On the other hand, we can not observe any swollen lamellar structures in the temperature range of 6 ~ 14 °C. Therefore, the hyper swollen lamel-

lar structure can be formed in the case of deep quenched temperature, at least below 4 °C. However, from 6 ~ 14 °C, the SANS profiles strongly depend on temperature. In the higher temperature, the SANS profiles do not depend on  $Q$  very much, while the  $Q$  dependence increases with decreasing temperature. This means that the larger structures of  $L_{\beta}$  domains, which are the shells of vesicles, are formed when temperature is deeply quenched.

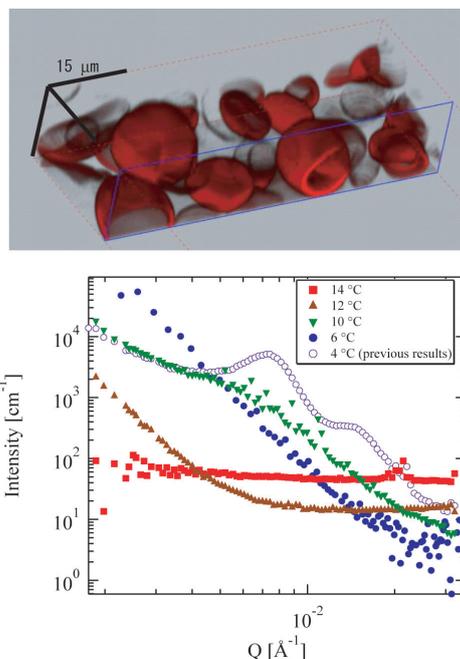


Fig. 1. 3-D Confocal microscope image of vesicles in the  $C_{16}E_7$ /water system (upper) and the SANS profiles obtained at various quenched temperature.

1-5-7

## Order-Order Transition of Block Copolymers Swollen with Supercritical Carbon Dioxide

Hideaki Yokoyama, Masateru Ito, Koichi Mayumi, Kohzo Ito, Mitsuhiro Shibayama,  
Hitoshi Endo, Takuya Suzuki  
*The University of Tokyo*

In diblock copolymers (BCP), a variety of microphase separated morphologies in a scale of tens of nanometer have been observed depending on the volume fraction of blocks, degree of polymerization and interaction parameter between blocks. Similar morphologies have been found in different class of softmatters: for example, surfactant/solvent and BCP/solvent systems form similar morphologies, which resulted from its amphiphilicity and solvent selectivity. By using additional degree of freedom by using a solvent, the morphologies becomes a function of concentration, which can be easily changed. We have succeeded in inducing order-to-order phase transitions (OOT) by swelling selectively CO<sub>2</sub>-philic blocks of BCP by changing the pressure of supercritical CO<sub>2</sub>, which controls apparent volume fraction of CO<sub>2</sub>-philic blocks.[1-4] The CO<sub>2</sub> pressure induced morphology changes were anticipated by ex-situ analysis of the samples that was frozen and removed from supercritical CO<sub>2</sub>. However, the OOT mechanism by selective swelling hasn't clearly understood. Thus this time we performed in-situ measurement of swollen BCP in CO<sub>2</sub> by neutron scattering analysis. We analyzed the morphologies of Poly(styrene-*b*-perfluorooctylethyl methacrylate)s (PS-PFMAs), using small angle neutron scattering, SANS-U at JRR-3, Tokai, Japan. PFMA is CO<sub>2</sub>-philic and is expected to be highly swollen in CO<sub>2</sub>. We prepared six block copolymers differing in the ratio of PS to PFMA and total degree of polymerization, of which molecular weights are in the range from 10,000 to 25,000 and of which morphologies are Sphere, Cylinder and Lamellar. Then the samples were placed into a high-pressure cell with pres-

sure and temperature controls. We observed multiple OOT as a function of CO<sub>2</sub> pressure on the pressure dependence of SANS scattering patterns. Depending on the initial morphology, which is the one at atmospheric pressure, multiple phase transitions starting from the hexagonal packed PFMA cylinders to the inversed body centered cubic lattice of PS were observed; however, the sample with spherical PFMA domains as the initial morphology maintains its spherical morphology irrespective of pressure while the lattice constant increases with pressure.

[1] H. Yokoyama, L. Li, C. Dutriez, Y. Iwakura, K. Sugiyama, H. Masunaga, S. Sasaki, H. Okuda, *Macromolecules* 41, 8626-8631, (2008). [2] H. Yokoyama, C. Dutriez, L. Li, T. Nemoto, K. Sugiyama, S. Sasaki, H. Masunaga, M. Takata, and H. Okuda *J. Chem. Phys.*, Vol. 127, 014904-1 - 014904-9 (2007). [3] L. Li, H. Yokoyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 6338-6341 (2006). [4] H. Yokoyama, L. Li, K. Sugiyama, T. Nemoto, *Adv. Mater.*, 16, 1542-1546 (2004).

1-5-8

## Exclusive volume effect on uni-lamellar vesicles by addition of polymers

Norifumi L. Yamada

*High Energy Accelerator Research Organization*

It has been reported that the mixture of long-chain phospholipids (14 carbons/chain or more) and short-chain phospholipids (6-8 carbons/chain) spontaneously forms uni-lamellar vesicles (ULVs). Since a membrane consisting of phospholipid molecules is the main component of biomembranes, such SUVs have a potential to create biomimetic system for studying bioactivities in cells. Last year, the effect of polyethyleneglycol (PEG) on the stability of ULVs consisting of dimyristoylphosphatidylcholine (DMPC; 14 carbons/chain) and dihexanoylphosphatidylcholine (DHPC; 6 carbons/chain) mixture has been investigated by small angle neutron scattering (SANS). This result clearly shows that reconstruction of ULVs was induced by PEG. However, the origin of the reconstruction has not been understood yet.

In this study, we performed the SANS experiment to clarify the effect of PEG on ULV reconstruction. The SANS experiments were performed using SANS-U at the C1-2 port of JRR-3 at Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Tokai. The lipid mixture of [DHPC]:[DMPC]=1:3.2 was dissolved in a D2O solution of 3 mM CaCl<sub>2</sub>. The lipid concentration of the solution was controlled to be 0.9 vol%. The obtained solution was heated to 323 and 303 K to make ULVs with different size, and mixed with the twice amount of PEG solution to be 0, 20, 40, and 60 mg/mL.

Figure (a) shows the SANS profiles before the addition of PEG solution, in which the period of fringes reflects the size of ULVs. After mixing with PEG solution, ULVs are reconstructed to be lamellae or multi-lamellar vesicles (MLVs). Figure (b) and (c) shows the phase diagram after the addition of PEG at 323 and 303 K respectively. These phase diagram clearly show

that large molecular weight PEG has a strong effect on the reconstruction of ULVs, and the effect is enhanced at 303 K. It should be noted here that no structural change was observed when ULV/PEG mixture at 323 K was cooled down to 303K. This indicates that the size of ULVs plays an important role on the ULV reconstruction.

From these results, we conclude that exclusive volume effect of PEG is the origin of the ULV reconstruction because large PEGs and ULVs have large exclusive volume.

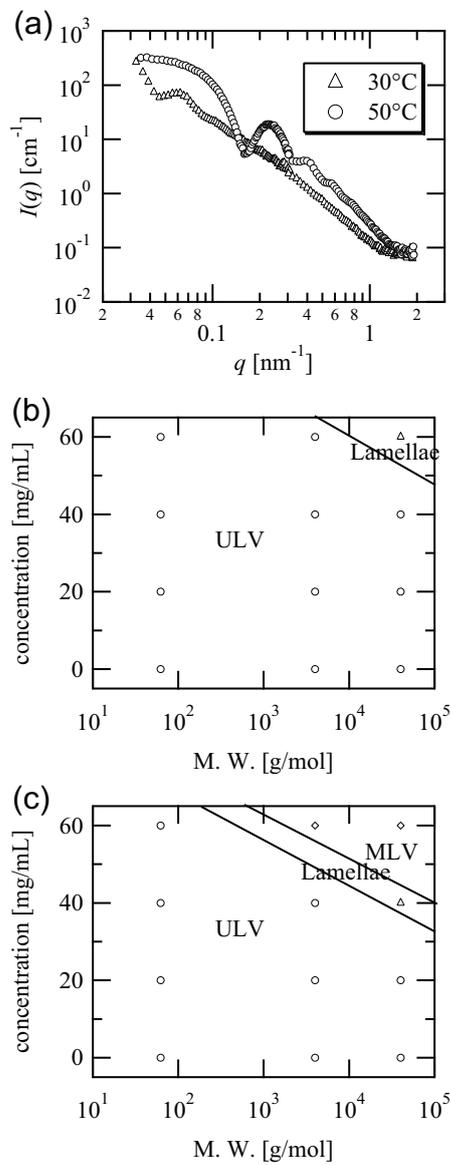


Fig. 1. (a) SANS profiles before the addition of PEG solution. (b) phase diagram after the addition of PEG at 323 K. (c) phase diagram after the addition of PEG at 303 K.

1-5-8

1-5-9

States of Poly(methyl methacrylate) Monolayers Supported on Substrates in Non-solvents

Hironori Atarashi(1), Ko-ichiro Hori(1), Naoki Kai(2), Ayanobu Horinouchi(1), Yoshihisa Fujii(1), Masahiro Hino(3), and Keiji Tanaka(1,2)

1. Department of Applied Chemistry, Kyushu University, Fukuoka 819-0395, Japan

2. Department of Automotive Science, Kyushu University, Fukuoka 819-0395, Japan

3. Research Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori, Osaka 590-0494, Japan

Polymeric materials have been widely used for medical diagnosis and treatment in such applications as DNA arrays, tips for micro-total-analysis and scaffolds for artificial organs. When they are used in a human body, the surface is contact with liquid. In such cases, the interfacial structure and properties strongly affect the stability of the materials. We have hitherto studied aggregation structure of poly(methyl methacrylate) (PMMA) at the interfaces with liquids such as water, hexane and methanol by neutron reflectivity (NR) measurement.[1] As a result, the liquid/polymer interfaces were diffuse in comparison with the air/polymer interface, probably due to interfacial roughening and the partial dissolution of segments at the outermost region of the film. In this study, we focused on an ultrathin PMMA film with a larger surface to volume ratio so that the swollen structure at the outermost region of the film could be easily discussed. Deuterated PMMA (dPMMA) with number-average molecular weight of 296 k was used. A film of dPMMA was spin-coated onto a quartz block from a toluene solution. The film thickness was about 12 nm. The film was annealed for 24 h at 423 K under vacuum.

Figure 1 (a) shows NR curves for the dPMMA film under air and methanol. For clarity, the data set under methanol is off-set by a decade. The open symbols show experimental data and solid lines are best-fitting curves calculated on the basis of the model scattering length density (b/V) profiles shown in the panel (b). The dPMMA film was swollen under methanol by a factor of 1.65. Interestingly, it was higher than

that for the 70 nm-thick film, 1.39. [1] Also, the overall content of methanol for the 12 nm-thick dPMMA film was larger than that for the 70 nm-thick film.

[1] K. Tanaka, Y. Fujii, H. Atarashi, K. Akabori, M. Hino, and T. Nagamura, *Langmuir*, 24, 296 (2008).

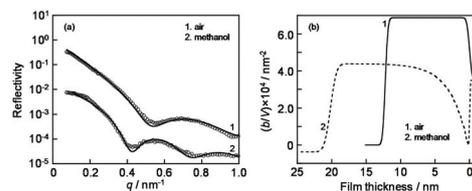


Fig. 1. Figure 1 (a) Neutron reflectivity for a dPMMA film under air and methanol. The scattering length density profiles are shown in (b). For clarity, the data under methanol is off-set by decade.

1-5-10

## Aggregation States and Dynamics of Poly(methyl methacrylate) at Interfaces with Non-solvents

Hironori Atarashi(1), Hitoshi Endo(2), Mitsuhiro Shibayama(2), and Keiji Tanaka(1)

1. Department of Applied Chemistry, Kyushu University, Fukuoka 819-0395, Japan

2. Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Chiba 277-8581, Japan

Polymeric materials have been widely used for medical diagnosis and treatment in such applications as DNA arrays, tips for micro-total-analysis and scaffolds for artificial organs. When they are used in a human body, the surface is contact with liquid. In such cases, the interfacial structure and properties strongly affect the stability of the materials. We have hitherto studied aggregation structure of poly(methyl methacrylate) (PMMA) at the interfaces with liquids such as water, hexane and methanol by neutron reflectivity (NR) measurement.[1] As a result, the liquid/polymer interfaces were diffuse in comparison with the air/polymer interface, probably due to interfacial roughening and the partial dissolution of segments at the outermost region of the film. This means that mobility of chains in the interfacial region is enhanced in comparison with that in the internal region, and motivates us to examine interfacial mobility. PMMA with number-average molecular weight of 300 k was used as a sample. Here, PMMA particles were used to increase the ratio of interface to volume rather than using a film. Deuterated water (D2O) and methanol (CD3OD) were used as liquids. PMMA particles were filled into a quartz cell with 2 mm optical length. Normalized intermediate scattering function ( $I(q,t)/I(q,0)$ ) for PMMA being contacted with D2O and CD3OD at 293 K were evaluated by neutron spin echo (NSE) measurement.

Panels (a) and (b) of Figure 1 show ( $I(q,t)/I(q,0)$ ) for PMMA in D2O and CD3OD at  $q = 0.6 \text{ nm}^{-1}$ , respectively. The open symbols show experimental data and solid lines are drawn as a guide for eyes. The  $I(q,t)/I(q,0)$  value decreased with in-

creasing time for the both cases. However, the relaxation behavior was not the same for each other. Although it is too early to conclude that the relaxation reflects mobility of segments at the liquid/polymer interface, the idea could well explain the result. We will report more conclusive work in the near future.

[1] K. Tanaka, Y. Fujii, H. Atarashi, K. Akabori, M. Hino, and T. Nagamura, *Langmuir*, 24, 296 (2008).

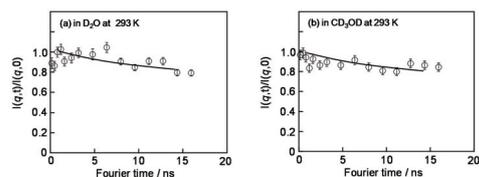


Fig. 1. Normalized intermediate scattering functions for PMMA (a) in D2O and (b) in CD3OD at 294 K. The Open symbols show experimental data and solid lines are drawn as a guide for eyes.

1-5-11

## Nano-sized clusters in the mixture of D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O in the presence of 3-methylpyridine

Hideki Seto and Koichiro Sadakane  
*High Energy Research Organization*

Mixtures of D<sub>2</sub>O and 3-methylpyridine (3MP) exhibit a closed-loop type on the T- $\phi$  ( $\phi$  is a volume fraction of 3MP) phase diagram and that H<sub>2</sub>O and 3MP mixtures do not phase separate at any temperature. It is also known that the deuteration of water and pressure have opposite effects on the phase equilibrium behavior (Z.P. Visak, et al., *J. Phys. Chem. B*, **107**, 9837 (2003)). These results suggest that the solvation affinities of 3MP with D<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O are different. However, no definite explanation for this problem exists so far.

Recently, we have performed the preliminary experiment for the mixtures of 3MP and D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O are measured by SANS at CG-2, HFIR, Oak Ridge National Laboratory. Then, deuterated 3MP (3MP-d7) was mixed with 95.9 vol% of D<sub>2</sub>O and 4.1 of H<sub>2</sub>O in order to set the mean neutron scattering length density of water being the same as that of d-3MP. When the distributions of D<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O are homogeneous, no SANS scattering should be observed even if the distribution of d-3MP is heterogeneous. However, the observed SANS profile indicate the strong scattering centered at  $q=0$ . The profile could be explained by a scattering function from spherical particles with Schultz size distribution. The radius of spherica clusters are about 400 Å. This result indicates that the demixing of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O is induced by the effect of d-3MP.

In order to confirm this result, we again performed the SANS measurement at SANS-U. Wavelength of indident neutron was 4.8 Å, the beam size was 5mm and the distance between the sample position and the 2D detector was 2m/12m. The sample was contained in a quartz cell of 4mm-t. Unfortunately, no clear profiles were observed in this case since the scatter-

ing intensity was too weak. Therefore, further measurements should be done by using higher flux neutron beam.

Neutron Spin Echo experiments are performed at iNSE in the mixture of water, 3MP and NaBPh<sub>4</sub>. The intermediated correlation function can be interpreted with the model proposed by Zilman and Granek. This evidence verifies the formation of the membrane-like structure by adding NaBPh<sub>4</sub>.

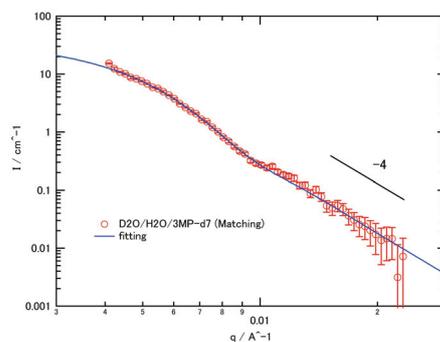


Fig. 1. SANS profile of water(D<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>O)/3-methylpyridine.

1-5-12

Pressure induced disorder/lamellar phase transition in the mixture of  
water/organic solvent/salt

Hideki Seto and Koichiro Sadakane  
*High Energy Research Organization*

Binary mixtures of water and an organic solvent have been intensively investigated to clarify the universal features of critical phenomena and phase separation dynamics. The effect of salt in the binary mixtures have been widely studied in terms of the phase behavior, in which changes of the critical temperature and/or the closed-loop type miscibility gap were observed. The binary mixture of D<sub>2</sub>O and 3-methylpyridine (3MP) is one of well-known systems to show critical phenomena with various types of salt effect. This binary mixture is completely miscible at room temperature and becomes immiscible with increasing temperature, and finally separates into two phases above the critical temperature associated with critical phenomena. The critical point of the mixture, D<sub>2</sub>O and 3MP, lies at  $\phi_{3MP} = 0.3$  and  $T = 310.3$  K, where  $\phi_{3MP}$  and  $T$  are the volume fraction of 3MP and temperature, respectively. The small-angle X-ray scattering (SAXS) result by Jacob *et al.* was interpreted as the nano-sized micro-clusters exist in one-phase region (J. Jacob, *et al.*, *Chem Phys Lett.*, **304**, 180 (1999)). The investigations of the critical phenomenon by means of dynamic light scattering (DLS) showed the crossover behavior from 3-dimensional Ising to mean-field universality, and were concluded that an additional length scale exists competing with the correlation length of the concentration fluctuations.

Recently, we have confirmed that the self-assembling structures at an off-critical concentration of the binary mixture with an antagonistic salt, which is composed of hydrophilic and hydrophobic ion pair (K. Sadakane, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **103** 167803, (2009)). The system was the mixture of D<sub>2</sub>O, 3MP and sodium

tetraphenylborate (NaBPh<sub>4</sub>). Optical microscope images of the system showed the characteristic feature of multi-lamellar vesicles, whose size was about 10  $\mu$ m. Inside the multi-lamellar vesicles, a periodic structure having a mean repeat distance of about 100 Å was discovered by means of SANS. The result clearly indicated a microphase separation between water and 3MP domains, which is induced by the presence of the salt. These phenomena are comparable with the self-assembly in ternary mixtures of water, oil and surfactant, i.e., microemulsion.

In the system of microemulsion, pressure induced disorder/lamellar phase transition is known (Y. Kawabata, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **92** 056103 (2004)), and it is expected that similar phenomena is observed in the mixture of D<sub>2</sub>O/3MP/NaBPh<sub>4</sub>. Therefore, we performed SANS measurements by using pressure cell at SANS-U. D<sub>2</sub>O and 3MP was mixed at  $\phi_{3MP} = 0.09$ , where  $\phi_{3MP}$  is the volume fraction of 3MP against the whole mixture of D<sub>2</sub>O and 3MP, and 85 mM of NaBPh<sub>4</sub> were dissolved. Temperature was fixed at 321 K. As a result, disorder/lamellar phase transition was observed; disordered-structure changes to lamellar-structure above 100 MPa. We consider that the phenomenon should be explained in terms of the change of intermembrane interactions. Also, the interaction between water and organic solvent (in this case, 3MP) should play the important role for the phase transition.

Based on this idea, we examined the pressure dependence of concentration fluctuation in the mixture of D<sub>2</sub>O/acetonitrile(AN). In this system, the phase separation temperature is not affected by the deuteration (so, contrast variation experiments will be done in the

mixture of water/AN/salt in the future). D<sub>2</sub>O and AN was mixed at critical concentration: the volume fraction of AN,  $\phi_{AN}$ , is 0.69. Temperature was fixed at 298 K. As a result, concentration fluctuation increased with increasing pressure above 150 MPa. The similar tendency was also observed in the mixture of D<sub>2</sub>O/3MP. Therefore, it is considered that the solubility of organic solvent for the water decreases with increasing pressure. Anyway, further experiments should be performed for the mixture of water and organic solvent.

1-5-12

1-5-13

## LCST Phase Behavior of Poly(benzyl methacrylate) in Room-temperature Ionic Liquid studied by SANS

Shibayama M.(A), Fujii K.(A), Matsunaga T.(A), Ueki T.(B), Watanabe M.(B)  
 (A) Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo. (B) Yokohama National University

It is well known that a lower critical solution temperature (LCST)-type phase behavior in a polymer solution can be often observed in aqueous medium. We have recently reported that poly(benzyl methacrylate), PBnMA shows an LCST type phase behavior in a hydrophobic room-temperature ionic liquid (IL) such as 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide, [C2mIm][TFSA].[1,2] In this study, small-angle neutron scattering (SANS) were made on the PBnMA in [C2mIm][TFSA] solution and the LCST phase behavior was characterized from the structural viewpoint.

SANS measurements were carried out using SANS-U spectrometer with the camera length 2 and 8 m. SANS profiles corrected for background using an empty cell were normalized with respect to the scattering of polyethylene as a secondary standard material. The SANS profiles thus obtained were further corrected for the incoherent scattering to obtain the scattering intensity,  $I(q)$ . [3]

Figure 1 shows SANS profiles,  $I(q)$ s observed for fully deuterated IL ([C2mim]-d11[TFSA]) containing 3 wt% PBnMA polymers in the temperature range of 298 - 373 K. As seen, the  $I(Q)$ s were kept practically unchanged in the temperature range between 298 and 363 K, while they suddenly changed at 363 K. This indicates that the LCST behavior of PBnMA-IL solution is a first order phase transition, which is consistent with dynamic light scattering (DLS) results. The SANS profiles below 363 K were well represented by theoretical Debye scattering function (solid line), and then the radius of gyration,  $R_g$  was estimated to be almost constant, i.e., 40 -

45 . With regard to  $T > 363$  K, we tried to reproduce the observed  $I(q)$ s by using a sum of Debye and squared-Lorentz functions. The SANS result obtained here was compared with those in aqueous Poly(N-isopropylacrylamide), PNIPAm solutions as a typical LCST system. It was found that the specific solvation of PBnMA by solvent IL plays an essential role on the phase behavior.

[1] Ueki T., Karino T., Kobayashi Y., Shibayama M., Watanabe M., J. Phys. Chem. B 2007, 111, 4750.

[2] Ueki T., Watanabe M., Macromolecules 2008, 41, 3739.

[3] Shibayama M., Matsunaga T., and Nagao M. J. App. Cryst. 2009, 42, 621.

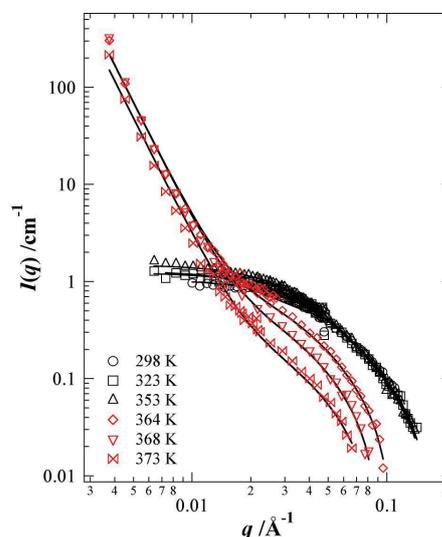


Fig. 1. SANS profiles observed in the PBnMA-[C2mim][TFSA] solution at various temperatures.

1-5-14

Dynamic and Static Structure Analyses of Super-homogeneous Tetra-PEG gel

Sakai T.<sup>1</sup>, Matsunaga T.<sup>2</sup>, Shibayama M.<sup>2</sup>, and Chung U.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Dep. of Bioeng., The University of Tokyo,* <sup>2</sup> *ISSP, The University of Tokyo, 106-1 Shirakata, Tokai, 319-1106*

A series of model networks consisting of polyethylene glycol (PEG), Tetra-PEG gels, have been prepared and their structure and dynamics have been investigated by small-angle neutron scattering (SANS), Static light scattering (SLS) and Neutron Spin Echo (NSE). The Tetra-PEG gels were prepared by cross-end coupling of two types of tetra-arm PEG macromers with the molecular weights,  $M_w$ , of 5 to  $40 \times 10^3$  g/mol. In SANS regime, the structure factors of both as-prepared and swollen gels can be represented by Ornstein-Zernike type scattering functions and be superimposed to single master curves with the reduced variables,  $\zeta q$  and  $I(q)/\phi_0 \zeta^2$ , irrespective of the molecular weight of tetra-PEG, where  $q$ ,  $\zeta$ ,  $I(q)$ , and  $\phi_0$  are the magnitude of the scattering vector, the correlation length, the scattering intensity, and the polymer volume fraction at preparation, respectively. In SLS regime, however, a power-law type upturn was observed, indicating the presence of PEG chain clusters. Interestingly, these inhomogeneities disappear by swelling. // The following facts are disclosed: (1) The TAPEG macromer solutions, consisting of tetra-arm polymer chains, are not interpenetrable due to the presence of end groups, and the individual chains behave as hard spheres. Hence, the radius of gyration,  $R_g$  scales with  $\phi_0^{-1/3}$ . (2) The structure factors of both as-prepared and swollen gels in SANS regime can be represented by Ornstein-Zernike type scattering functions and be superimposed to single master curves, irrespective of the molecular weight. (3) However, in SLS regime, a steep upturn was observed in SANS curves in as-prepared Tetra-PEG gels, indicating the presence of PEG chain clusters or defects. A master-curve relationship holds

also in SLS regime for a gel having the same molecular weight, indicating a self-similar network structure in Tetra-PEG gels. (4) The upturn in scattering intensity is assigned to be a clustered structure as is often observed in PEG in water and/or network defects. The upturn is suppressed by increasing  $M_w$  due to a formation of more regular network structures with less inhomogeneities. It is concluded that Tetra-PEG gels have no noticeable entanglements, but have self-similar structures with respect to  $M_w$ , and form ideal tetrafunctional polymer networks, provided that  $M_w$  is high enough ( $\approx 40 \times 10^3$ ).

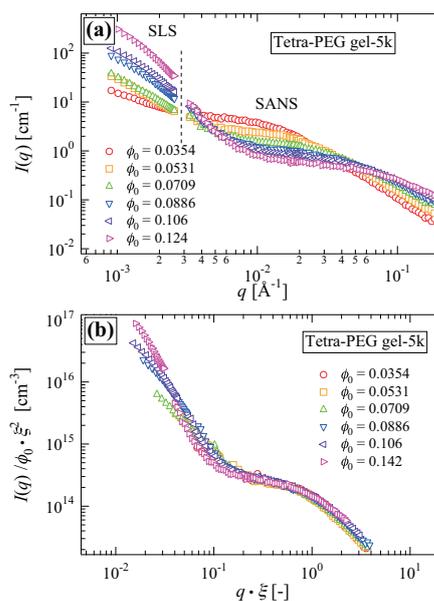


Fig. 1. (a) SANS as well as SLS intensity functions for Tetra-PEG gel-5k prepared at various concentrations,  $\phi_0$  s. The missing  $q$  region is indicated by the vertical dashed line. (b) Scaled plots,  $I(q)/\phi_0 \zeta^2$  and  $\zeta q$ .

1-5-15

## Chain conformation of highly-purified ring polymer in bulk and the blending effect of linear polymers

Atsushi takano, Yutaka Ohta and Yushu Matsushita  
Nagoya University

A ring polymer has characteristic structure with no chain ends and it is considered as a model polymer to clarify the topological effect on physical properties such as chain conformations, viscoelastic properties and so on. Recently the molecular weight ( $M_w$ ) dependence of radius of gyration ( $R_g$ ) for ring polymers in bulk is of much interest by scientists theoretically and experimentally. The  $R_g$  of polymer molecule can be scaled with the  $M_w$  in the general form as

$$R_g \propto M_w^{\nu}$$

The  $\nu$  value for linear polymers in bulk is  $1/2$ , where the polymer chains can be regarded as an ideal chain. On the other hand, it is considered that the conformations for ring polymers in bulk do not obey the ideal chain statistics because the chain ends are connected. Arrighi et al. reported that the  $\nu$  value for ring polymers in melt is also 0.42 by SANS experiment, though the molecular weights of the ring polymers are fairly low as  $M < 10k$ , and moreover the amount of linear contamination was not clarified [1]. In this study we have synthesized a series of highly-purified ring polystyrenes with molecular weights ranging  $16k < M_w < 380k$ , the radii of gyration were measured in bulk by small-angle neutron scattering (SANS) and molecular weight dependence of  $R_g$ s of the ring polymers were investigated.

Synthesis of ring polystyrenes was carried out by the same procedures reported previously [2]. Purified ring polymers were obtained firstly by SEC fractionation and secondly by fractionation using liquid chromatography at the critical condition (LCCC). Four pair of hydrogenated/deuterated highly-purified rings with molecular weights of 16k, 40k, 110k and 380k were prepared. The purities of rings were checked by LCCC and it was

confirmed that all ring samples have high purity over 95%. SANS measurements of bulk film samples were performed by using SANS-U spectrometer ( $\lambda = 0.70 \text{ nm}$ ) at ISSP, Tokai.

Relationship between  $R_g$  and  $M_w$  for ring polymers are plotted in Figure 1. It was found that  $R_g$  of ring polymer can be scaled with  $M_w$  as  $R_g \propto M_w^{0.38}$  in bulk, which were relatively weaker molecular weight dependence than linear ones. This scaling exponent is slightly smaller than the experimental result by Arrighi et al, and located between the predicted value by Cates and Deutsch ( $\nu = 2/5$ ) [3] and the other one by Suzuki et al. ( $\nu = 1/3$ ) [4].

## References

- [1] V. Arrighi et al., *Macromolecules* 37, 8057-8065 (2004)
- [2] D.Cho et al., *Polym. J.* 37, 506-511 (2005)
- [3] E. Cates and J. M. Deutsch, *J. Phys.* 47, 2121 (1986)
- [4] J.Suzuki et al. *J. Chem. Phys.* 129, 034903 (2008)

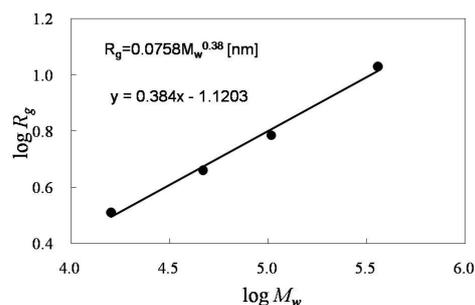


Fig. 1. Relationships between  $R_g$  and  $M_w$  of ring polystyrenes in bulk.

**1. 中性子散乱 6) 生 物**

**1. Neutron Scattering 6) Biology**

This is a blank page.

## 1-6-1

## Neutron Diffraction Study of Porcine Pancreatic Elastase under Active Conditions

T. Tamada, T. Kinoshita<sup>1</sup>, T. Ohhara, K. Kurihara, T. Tada<sup>1</sup> and R. Kuroki*Quantum Beam Science Directorate, JAEA, Tokai, Ibaraki 319-1195*<sup>1</sup>*Graduate School of Science, Osaka Prefecture University, Sakai, Osaka 599-8531*

Porcine pancreatic elastase (PPE) is a serine protease classified in the chymotrypsin family that is possibly the most destructive enzymes having the ability to degrade virtually all of the connective components in the body. Uncontrolled proteolytic degradation by pancreatic elastase (EC 3.4.21.36) causes the fatal disease pancreatitis. We have already determined the complex structure between PPE and its peptidic inhibitor at JRR-3 in JAEA by neutron crystallography.<sup>1,2)</sup> This neutron structure elucidated the tetrahedral intermediate state of catalysis by serine protease. For further clarification of catalytic mechanism of serine protease, we carried out the neutron diffraction analysis of PPE only at active conditions (pD8.0). Last fiscal year, we collected the 2.3 Å neutron data using a crystal with a size of 1.3 mm<sup>3</sup>. Here we report the collection of higher resolution data using a larger crystal of PPE.

A macro-seeding procedure was repeatedly performed during three months by adding mixture of protein and precipitant in deuterated buffer (pD8.0) to a seed crystal prepared under acidic condition (pH5.0). Finally, a seed crystal was grown to the size of 3.3 mm<sup>3</sup>. Diffraction data were collected at room temperature using monochromatic neutron beam ( $\lambda = 2.9 \text{ \AA}$ ) and recorded on a neutron imaging plate on BIX-3 diffractometer at JRR-3 in JAEA. The total rotation range of 86.4° was covered by 288 oscillation images with exposure time of 4 h./image by step scanning method with an interval angle of 0.3°. Data were processed with the programs DENZO and SCALEPACK. Full data set was integrated and scaled to 1.9 Å resolution. The number of observed reflections was 31,974 which were merged into 16,094 unique reflections with an *R*merge of 0.093 and a

completeness of 87.1 %. Crystallographic refinement of the 1.9 Å neutron structure was performed by the program PHENIX in a joint refinement with 1.3 Å X-ray diffraction data collected at room temperature from the same crystal. The final model, including a total of 4,241 atoms (H and D atoms: 2,195, non-H and D atoms: 2,046) was refined to a crystallographic *R*-factor of 17.2 % (free *R*-factor = 22.3 %) to 1.9 Å resolution. Hydrogen positions at active site was clearly confirmed on nuclear densities (Figure 1).

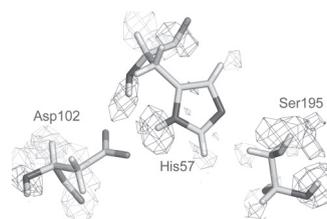


Figure 1: Nuclear densities at active sites. The *F<sub>o</sub>F<sub>c</sub>* omit map were calculated without H/D atoms. Deep: +3 $\sigma$ , Light: -2.5 $\sigma$ .

## References

- 1) T. Kinoshita, T. Tamada, K. Imai, K. Kurihara, T. Ohhata, T. Tada, R. Kuroki : "Acta Crystallogr.", **F64**, 217 (2008).
- 2) T. Tamada, T. Kinoshita, K. Kurihara, M. Adachi, T. Ohhata, K. Imai, R. Kuroki, T. Tada : "J. Am. Chem. Soc.", **131**, 11033 (2009).

## 1-6-2

## Dynamic of Water Molecule in a Crowding Environment Studied by Neutron Quasi-Elastic Scattering

H. Nakagawa

*Quantum Beam Science Directorate, JAEA, Tokai, Ibaraki 319-1195*

The cytoplasm of a living cell is crowded with small molecules and macromolecules [1]. The molecular crowding affects protein-protein interactions and diffusion, which are relevant to the biologically important phenomena in the cells. The dynamics of water molecule is affected by a confined environment. Thus, hydration water dynamics in biological cells should be affected by molecular crowding. The hydration water should be closely related to protein-protein association. Here, I studied the water dynamics in the crowding condition by inelastic neutron scattering experiment. I examined effects of molecular crowding on water molecule by using glycerol, which is concentrated solution of a model "crowding agent". I studied the diffusive character of water by quasi-elastic neutron scattering with various concentrations of glycerol solution. The scattering from water in glycerol solution was estimated by the subtraction of the scattering profile of D<sub>2</sub>O solution with deuterated glycerol from the H<sub>2</sub>O solution with deuterated glycerol. The quasi-elastic scattering experiments were performed with the triple axis spectrometer, LTAS, in the JRR-3M reactor in Tokai with an energy resolution of about 90  $\mu$  eV. The width of quasi-elastic scattering ( $\Gamma$ ) was estimated fitted with single Lorentzian model function convoluted with the resolution function of spectrometer, which was obtained from vanadium measurements. Figure shows the  $\Gamma$  at various mass fractions of water.  $\Gamma$  gradually increases as a function of a mass fraction of water. This suggests that the dynamics of water molecule at higher glycerol concentration would be restricted by the more crowded environment. The protein function needs mobility of hydration water around protein surface. Some organisms can survive at drought environment by a strategy of anhydrobiosis,

in which an organism loses virtually all of its free intracellular water and ceases metabolism but remains capable of revival after rehydration [2]. This study indicates that neutron scattering experiment is useful for studying water dynamics in the cell with crowding condition. Therefore, the dynamics of cell water should be examined in more detail not only in vitro but also in vivo.

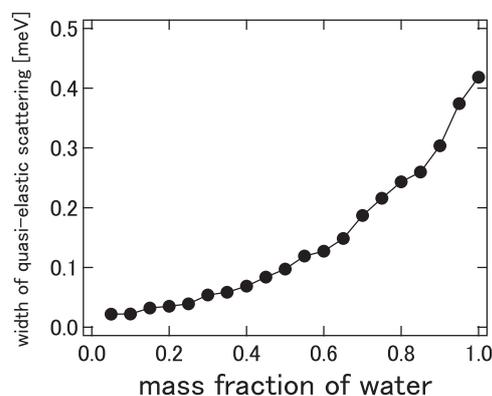


Figure 1: The width of quasi-elastic scattering as a function of mass fraction of water.

### References

- 1) R.J. Ellis et al. : "Nature", 425, 27(2003).
- 2) M. Sakurai et al. : "PNAS", 105, 5093(2008).

1-6-3

## Determination of Lipid Transfer Activity of Phospholipid Transfer Proteins by Time-Resolved SANS

M. Nakano(A), M. Fukuda(A), Y. Wada(A), M. Kaihara(A), H. Endo(B)

(A)Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kyoto Univ., (B)ISSP-NSL, Univ. of Tokyo

Biological membrane traffic is important for cell growth, development and survival [1]. Quantitative comprehension of membrane lipid dynamics is therefore a key challenge in biophysics and cell biology. Phosphatidylcholine/phosphatidylinositol transfer proteins (PITPs) play crucial roles in intracellular vesicular transport and in regulation of phospholipid synthesis. PITPs have shown to transport phosphatidylcholine and phosphatidylinositol between vesicles *in vitro*. However, the relevance of the lipid transfer activity to its cellular functions remains unclear.

We have established the method determining the rates of interbilayer exchange and flip-flop of phospholipids in large unilamellar vesicles (LUVs) by time-resolved small-angle neutron scattering (TR-SANS) technique [2]. This method has demonstrated that 1-palmitoyl-2-oleoylphosphatidylcholine (POPC) represents very slow dynamics: The half time of the intervesicular transfer of POPC is ca. 90 h and that this lipid do not flip-flop spontaneously [3]. In this study, lipid transfer was monitored by TR-SANS in the presence of PITP to determine the lipid transfer activity of the protein.

LUVs (diameter of ca. 100 nm) consisting of deuterated (D-LUV) or hydrogenated POPC (H-LUV) were prepared by extrusion method. Sec14, a PITP from *Saccharomyces cerevisiae* was provided from Prof. V. Bankaitis (Univ. North Carolina at Chapel Hill). TR-SANS measurement was started immediately after mixing equivalent volume of D- and H-LUVs (35 mM POPC) in Tris buffered saline with 30% D<sub>2</sub>O in the presence and absence of Sec14. Time-course of the normalized contrast was calculated from the scattering inten-

sity.

Contrast decay profiles for POPC LUVs are shown in Fig. 1. The decay became faster as the concentration of Sec14 increased, suggesting that Sec14 transports POPC between particles. The decay profiles could be fitted by double-exponential function but not by single-exponential function. This implies that the membrane affinity of the protein is different between lipid-bound and lipid-free states.

### References

- [1] J. C. M. Holthuis and T. P. Levine, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* 6 (2005) 209.
- [2] M. Nakano, M. Fukuda, T. Kudo, H. Endo, T. Handa, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 238101.
- [3] M. Nakano, M. Fukuda, T. Kudo, N. Matsuzaki, T. Azuma, K. Sekine, H. Endo, T. Handa, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 6745.

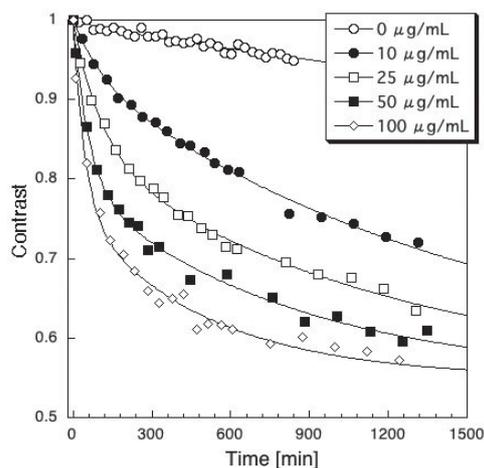


Fig. 1. Contrast decays of POPC LUVs after mixing D- and H-LUV at 37 °C in the absence and presence of Sec14 with different concentrations. Solid curves are fitting curves of double-exponential function.

1-6-4

Structural Investigation on Proteasome  $\alpha 7$  ring in solution

Masaaki Sugiyama, Eiji Kurimoto\*, Toshiharu Fukunaga, Koichi Kato\*  
*Research Reactor Institute Kyoto University, Nagoya City University\**

The 20S proteasome is known as a degrading factory for an unnecessary protein and then plays a very important role in protein-metabolic and immune systems. This huge complex protein has a hollow cylindrical shape consisting of four rings,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$ -rings. Both  $\alpha$  and  $\beta$  rings are heptamers with  $\alpha 1$ - $\alpha 7$  subunits and  $\beta 1$ - $\beta 7$  ones, respectively. It has been reported that  $\alpha 7$  subunits in the solution also make a (homo) heptamer ring similar to a true (hetero)  $\alpha$ -ring and then two rings make one dimer[1], which we call "double ring". But the detailed structure of this double ring is not clarified. Therefore, we performed SANS experiment of proteasome  $\alpha 7$  ring solution in order to solve the packing structure in detail.

The SANS experiment was carried out with SANS-U spectrometer of ISSP of University of Tokyo installed at JRR-3 of JAEA. The sample was proteasome  $\alpha 7$  solution with the concentration of 5mg/ml. The observed SANS intensity was corrected for background, cell, buffer scattering, and transmission factor.

Figure 1(a) shows structural parameters of packing structure of double ring:  $L$  is a radius of a ring and  $D$  is a distance between two rings. Figure 1(b) shows the observed SANS profile and some simulated SANS curves of which  $L$  is 42 Å and  $D$  is varied from 35 to 45 Å. As you can see from Fig. 2, the best compromised values are  $D$  of 35 Å in  $L$  of 42 Å: With the other value of  $L$ , the SANS curves show the larger deviation in all  $D$  values. With this structure model, analysis of a subunit exchange kinetics are now in progress.

## Reference

81) M.Sugiyama, K.Hamada, K.Kato, E.Kurimoto, K.Okamoto, Y.Morimoto, S.Ikeda, S.Naito, M.Furusaka, K.Itoh,

K.Mori, and T.Fukunaga, Nucl. Inst. Method A, **600** (2009) 272-274.

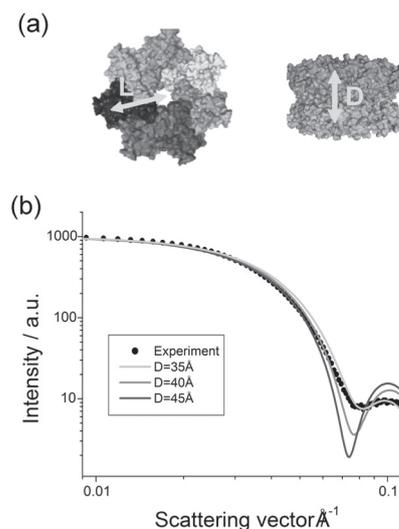


Fig. 1. Figure 1. (a) Structure parameters of a double ring. (b) Experimental and simulated SANS profiles of proteasome  $\alpha$  ring.

**1. 中性子散乱 7) 基礎物理学・中性子光学**

**1. Neutron Scattering 7) Fundamental Physics・Neutron  
Optics**

This is a blank page.

1-7-1

## Development of Jamin-Type Cold Neutron Interferometer with Complete Path Separation

Y. Seki(A), M. Kitaguchi(B), M. Hino(B), H. Funahashi(C),  
Y. Otake(D), K. Taketani(E), H. M. Shimizu(E)

(A)Kyoto Univ., (B)KURRI, (C)Osaka Electro-Communication Univ., (D)RIKEN, (E)KEK

We have succeeded in developing a new large-dimensional multilayer interferometer for cold neutrons, in which the two paths are completely separate for the first time.

Our Jamin-type interferometer (Fig. 1 (Top)) consists of two “beam splitting etalons” (BSEs) [1], which contains two multilayer mirrors parallel to each other with a set of spacers. The BSEs enable us to align the four independent mirrors with required accuracy. The thickness of the spacers of previous BSEs were, however, only  $9.75 \mu\text{m}$ , a distance much narrower than the incident beam width, so that the two paths of the interferometer almost overlapped. This disadvantage limited range of the application of multilayer interferometer.

To solve this problem, we have fabricated new BSEs with  $189 \mu\text{m}$  spacers. A demonstration of the interferometer with these BSEs was performed at the monochromatic cold neutron beamline MINE2 on the JRR-3 reactor in JAEA. The mean wavelength of the beam was  $0.88 \text{ nm}$  with a bandwidth of 2.7% in FWHM. As shown in Fig. 1 (Middle), the beam profile confirms that the two paths of the interferometer are completely separate. We have also observed clear interference fringes with a contrast of  $67 \pm 4\%$  at maximum (Fig. 1 (Bottom)). The interferograms were obtained by scanning the phase of the oscillating magnetic field in  $\pi$  flipper.

With complete path separation, we can perform various experiment in some configurations: the insertion of phase objects into the one-side path, the enclosure of devices between the two paths, and phase differences depending on the area enclosed by the two paths. One of such exper-

iments is the precision measurement of the Aharonov-Casher (AC) effect, in which electrodes to induce the phase difference are inserted between the two path. Our interferometer with long paths is more sensitive to the AC phase than silicon neutron interferometers. We are also trying to apply BSEs to white neutron beam with supermirrors for high intensity measurements of the AC effect at J-PARC.

**References** [1] M. Kitaguchi *et al.*: Phys. Rev. A **67** (2003) 033609.

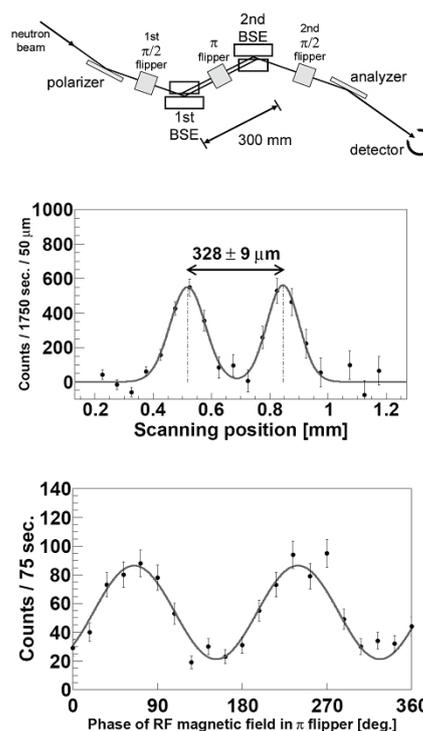


Fig. 1. (Top) Jamin-type interferometer with two BSEs, (Middle) Beam profile of the two separated paths between the two BSEs, (Bottom) Interference fringes with a contrast of 67%.

1-7-2

## Development of cold neutron interferometer for pulsed source

M. Kitaguchi(A), M. Hino(A), H. Funahashi(B), Y. Seki(C), K. Taketani(D), and H.M.Shimizu(D)

(A)KURRI, (B)Kyoto Univ., (C)RIKEN, (D)KEK

Neutron interferometry is a powerful technique for studying fundamental physics. A large dimensional interferometer for long wavelength neutrons has the advantage to increase the sensitivity to small interactions. Such a kind of interferometer was realized by using multilayer mirrors. Multilayer mirror is suitable for Bragg reflection of cold neutrons. We demonstrated Jamin-type interferometer for cold neutrons using beam splitting etalons (BSEs), which enables us to align the four independent mirrors within required precision [1]. The BSE contains two parallel mirrors. A couple of the BSEs in the Jamin-type interferometer separates and recombines the two paths spatially. A neutron supermirror is one of the multilayer with continuous lattice constants, which reflects the wide range of the wavelength of neutrons. The BSEs with neutron supermirrors enable us to arrange Jamin-type geometry of the interferometer for white neutrons. The interferometer can be applied to pulsed neutrons by using the BSEs with supermirrors. Such interferometer increase the neutron counts for high precision measurements, for example, Aharonov-Casher effect. Wavelength dependence of the interaction in the interferometer also can be measured by the time of flight detection for pulsed neutrons.

We have already performed test experiments using polychromatic mirrors with two different lattice constants. We fabricated two polychromatic mirrors with intermediate gap layer on the top of Si substrate continuously. This device enabled us to provide two separated paths of the Jamin-type interferometer for two wavelength of neutrons. We observed clear interference fringes at the two different incident angles, which were corresponding to the two multilayers in the polychromatic

mirror, at cold neutron beam line MINE2 at the JRR-3 reactor in JAEA.

Polarization interferometer was used for the performed experiments. One of the two mirrors on the BSE is a polarizing mirror and each path corresponds to a spin component. We have installed the polarization devices into cold neutron beam line BL05 low divergence branch in MLF at J-PARC. We have observed TOF interference fringes for pulsed neutrons by using the devices which synchronized with neutron production, without BSEs. The experiments using BSEs with supermirrors are started now. We are also planning the experiments using the interferometer as one of fundamental physics investigations at J-PARC.

[1] M. Kitaguchi, et. al., Phys. Rev A 67 (2003) 033609.

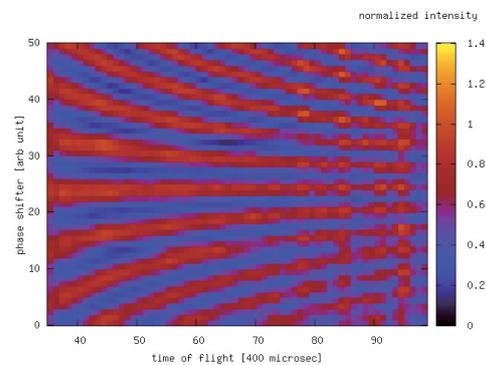


Fig. 1. TOF interference fringes at BL05 in MLF at J-PARC

**1. 中性子散乱 8)装 置**

**1. Neutron Scattering 8) Instrument**

This is a blank page.

1-8-1

## Influence of Interfacial Roughness Correlation on Reflectivity of Neutron Multilayer Mirrors

R. Maruyama, D. Yamazaki, T. Ebisawa, and K. Soyama

*J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki 319-1195*

Multilayer structures consisting of alternating Ni and Ti layers are widely used for neutron optical elements such as supermirrors. Deposition techniques such as adding various materials to the Ni and Ti layers using magnetron and ion-beam sputtering have been employed and demonstrated to be effective in the realization of higher reflectivity, larger critical angle, and lower diffuse intensity.

We have tested the technique of adding carbon atoms to the nickel layer and demonstrated that the reflectivities at critical angles for NiC/Ti supermirrors with  $m = 3, 4,$  and  $6$  are improved up to  $0.90, 0.80,$  and  $0.40,$  respectively<sup>1)</sup>. The diffuse intensity from a NiC/Ti supermirror was found out to be lower than that from a Ni/Ti supermirror by more than one order of magnitude. In order to obtain insight into the mechanism that controls the diffuse intensity from a supermirror, we have investigated the crystal and interface structure of Ni/Ti and NiC/Ti multilayers and demonstrated that a multilayer with a large vertical correlation length and a small lateral correlation length effectively suppresses the diffuse intensity from a supermirror. This result implies that the lateral and vertical correlations and the degree of jaggedness as well as the interface roughness need to be taken into account in the reflectivity analysis of a neutron multilayer mirror<sup>2)</sup>. Figure 1 shows the reflectivity profiles of Ni/Ti and NiC/Ti multilayers consisting of 350 layers with a distribution of bilayer thickness of  $10 \leq d \leq 17$  nm. The reflectivity of the NiC/Ti multilayer is slightly higher than that of the Ni/Ti multilayer by  $0.02 \sim 0.03$ . This tendency is also seen in the reflectivity profiles of the supermirrors. If this results from the difference in the interface roughness of the Ni/Ti and NiC/Ti multilayers, a larger difference in the reflectivity

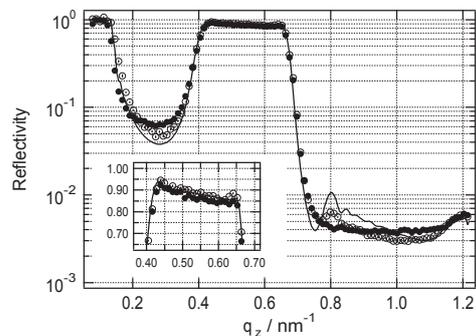


Figure 1: Neutron reflectivity profiles of the Ni/Ti ( $\bullet$ ) and NiC/Ti ( $\circ$ ) multilayers consisting of 350 layers with a bilayer structure in which thickness is distributed in the range  $10 \leq d \leq 17$  nm. The solid line indicates the calculated reflectivity profile. The inset shows the reflectivity profiles at the Bragg peak on an enlarged scale.

tivity should be found at a higher momentum transfer range. Since the reflectivity difference between the multilayers is very small at the higher momentum transfer range up to  $1.2 \text{ nm}^{-1}$ , reflectivity difference should be attributed to other factors such as the difference in the lateral and vertical correlation length, not to the difference in the interface roughness.

In order to investigate the effect of interfacial roughness correlation to neutron reflectivity, formulas have been derived according to the perturbation theory using the second-order distorted wave Born approximation (DWBA)<sup>3,4)</sup>. In this study, the effect of interfacial roughness correlation on neutron reflectivity in a neutron multilayer mirror is investigated using the reflectivity calculation based on the distorted wave Born approximation.

The derivation of formulas for specular reflection is shown in our previous publication<sup>5)</sup>. Neutron reflectivity calculation was per-

formed for different parameters of the interface where the sample was assumed to be a Ni/Ti multilayer consisting of 30 layers with a bilayer thickness of 10 nm. The effect of interfacial roughness is shown in Fig. 2(a). The solid and broken lines, respectively, indi-

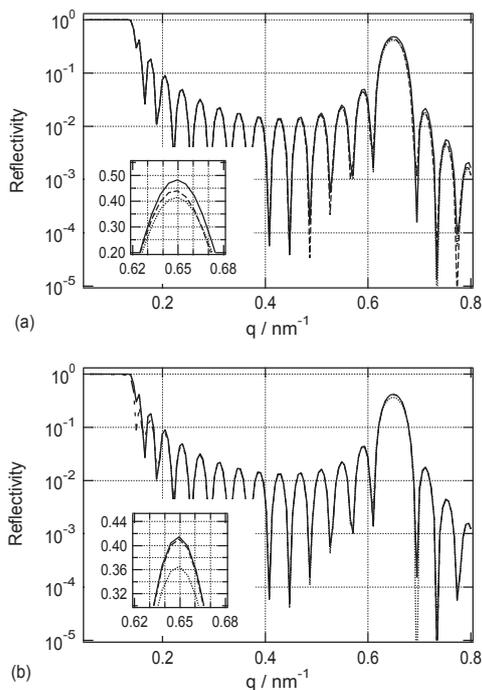


Figure 2: Calculated reflectivity profiles for a Ni/Ti multilayer consisting of 30 layers with a bilayer thickness of 10 nm. (a) solid line,  $\sigma = 0$ ; broken line, the NC factor with  $\sigma = 0.60$  nm; dotted line, the perturbation up to  $l = 1$  with  $\sigma = 0.60$  nm. (b) solid line, the perturbations up to  $l = 1$  with  $\sigma = 0.60$  nm; broken line, the perturbations up to  $l = 2$  with  $\sigma = 0.60$  nm,  $\xi_{\parallel} = \infty$ , and  $c_{ji}^{\perp} = 0$ ; dotted line, the perturbations up to  $l = 2$  with  $\sigma = 0.60$  nm,  $\xi_{\parallel} = \infty$ , and  $c_{ji}^{\perp} = 1$ . The insets show the reflectivity profiles at the Bragg peak on an enlarged scale.

cate the reflectivity profiles for the interface roughness  $\sigma = 0$  and 0.60 nm, which are obtained by the recursive formalism<sup>6)</sup>. The interface roughness is included in the Fresnel coefficients proposed by Névot and Croce<sup>7)</sup>. These are compared with the perturbation up to  $l = 1$  (very small value of the lateral correlation length  $\xi_{\parallel}$ ) with  $\sigma = 0.60$  nm (the dotted line). The reflectivity profile of the first per-

turbation is in good agreement with that of the recursive formalism with the NC factor. This may be reasonable since the roughness of the individual interfaces is independently taken into account in the perturbation up to  $l = 1$ , which can be regarded as the same treatment as the multiplication of the NC factor.

The effect of roughness correlation is shown in Fig. 2(b). The reflectivity profile obtained by the perturbation up to  $l = 1$  (the solid line) is compared with those up to  $l = 2$  with  $\xi_{\parallel} = \infty$ ,  $c_{ji}^{\perp} = 0$  (the broken line) and  $\xi_{\parallel} = \infty$ ,  $c_{ji}^{\perp} = 1$  (the dotted line), where  $c_{ji}^{\perp}$  is the replica factor between interfaces  $j$  and  $i$  ( $j \neq i$ ). As expected in the above derivation, the difference in reflectivity is seen for  $\xi_{\parallel} = \infty$  where the perturbation with  $l = 2$  cannot be neglected. The decrease in reflectivity by 0.05 in the Bragg peak at  $q = 0.65$  nm<sup>-1</sup> is observed for the perfectly correlated interfaces ( $c_{ji}^{\perp} = 1$ ), whereas the effect of the roughness correlations within the same interface on reflectivity is very small ( $c_{ji}^{\perp} = 0$ ).

Neutron reflectivity calculation based on the second-order DWBA has been performed for a Ni/Ti multilayer. The effect of the roughness correlation on reflectivity was obtained for the extreme conditions of the lateral and vertical correlations. The reflectivity decreases only in the Bragg peak for perfectly correlated interfaces, whereas the decrease in reflectivity is very small for interfaces with no vertical correlation. The calculations need to be performed for different sample parameters to test the applicability of the formulas to measured reflectivity data.

## References

- 1) R. Maruyama, et al. :“Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A”, **600**, 67(2009).
- 2) R. Maruyama, et al. :“J. Appl. Phys.”, **105**, 083527(2009).
- 3) D.K.G. de Boer :“Phys. Rev. B”, **49**, 5817(1994).
- 4) D.K.G. de Boer :“Phys. Rev. B”, **53**, 6048(1996).
- 5) R. Maruyama, et al. :“J. Phys. Conf. Series”, to be published.
- 6) L.G. Parratt :“Phys. Rev.”, **95**, 359(1954).
- 7) L. Névot and P. Croce :“Phys. Rev. Appl.”, **15**, 761(1980).

1-8-2

**Development of a High-Spatial-Resolution Neutron Detector with Wavelength-Shifting Fibre Read Out**

T. Nakamura, M. Katagiri, K. Toh, K. Sakasai and S. Soyama

*Neutron Instrumentation Section, Materials and Life Science Division, J-PARC Center, Tokai 319-1195*

The neutron image detector for energy-selective neutron radiography at a pulsed source is one of the challenging subjects because a high spatial resolution and temporal resolution are required for time-of-flight measurements. The specifications required for such detectors are generally a spatial resolution of better than 50  $\mu\text{m}$ , a temporal resolution of several  $\mu\text{s}$ , a gamma sensitivity of less than  $10^{-5}$  and a detector efficiency of 50 % for thermal neutrons. The goal of our development is to develop a detector that fulfills such specifications.

To achieve a spatial resolution less than 1 mm we introduced a fibre-optic taper(FOT) into the iBIX detector <sup>1)</sup>. The neutron-detection head of the iBIX detector consisted of the scintillator and the wavelength-shifting (WLS) fibres for light collection. The FOT was implemented in between the scintillator and WLS fibres to magnify the light image, thus improving the spatial resolution.

To increase the neutron-sensitive area we implemented a largersized FOT and a increased number of read-out fibers. A number of fibers in the x and y direction were increased from 16 to 128 whilst the types of WLS fibers, BCF99MC and BCF92AMC, remained the same as before <sup>2)</sup>. The neutron-sensitive area bacame 314  $\text{mm}^2$ . This detective area would fulfill most of the requirements in our experiments. The size of the effective pixel on a scintillator screen became  $0.167 \times 0.167 \text{ mm}^2$  with the aid of the FOT whilst the physical size of the pixel was determined by the side length of the fibre, which was  $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$ .

The measurement of the beam edge profile revealed that the prototype detector exhibited a spatial resolution of  $0.26 \pm 0.07 \text{ mm}$ . This result was consistent with that with the

demonstrator detector <sup>2)</sup>. On the other hand the detector efficiency decreased to 60% relative to that with the demonstrator detector for a neutron wavelength of 4 Å. This decrease was understood by the larger light loss for the longer FOT, i.e. less light collection efficiency for larger FOT.

Figure 1 shows the measured neutron beam profile when the detector was covered with the cadmium mask with several holes. The detector clearly measured the beam profiles with a reasonable spatial resolution, demonstrating the detector with a sperior imaging capability.

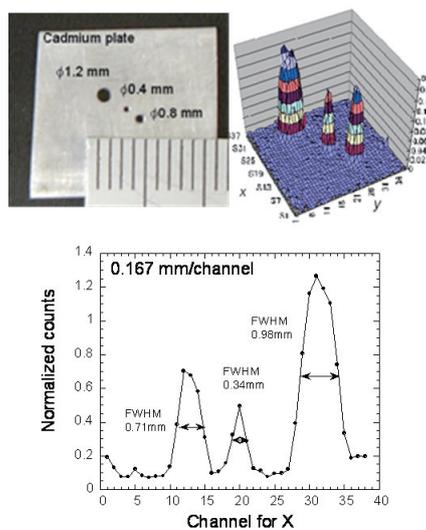


Figure 1: Neutron beam profile measured with the Cadmium mask with holes.

**References**

- 1) T. Hosoya, et. al: Nucl. Instrum. Meth. A, **600**, 217(2009).
- 2) T. Nakamura, et al: Nucl. Instrum. Meth. A, **604**, 158(2009).

1-8-3

## Visualization of Electric Current by Neutron Spin Phase Contrast Imaging

S. Tasaki, Y. Iwata, T. Tanaka, Y. Abe, M.Hino(A)

*Department of Nuclear Engineering, Kyoto University, <sup>(A)</sup>Research Reactor Institute, Kyoto University*

Neutron spin phase contrast (NSPC) imaging is a method to visualize the magnetic field integral along the trajectory of neutron. The principle of NSPC is to measure additional phase difference between spin eigenstates of Larmor precessing neutron, by means of neutron spin interferometry. In NSPC imaging, neutron intensity changes sinusoidally, via the phase difference of incident neutron. When magnetic field exist on the way of neutron, the sinusoidal curve is shifted, and the shift is proportional to the magnetic field integral. Moreover, the contrast (visibility) of the sinusoidal curve may change depending on the homogeneity and direction of the magnetic field. In the present study, we apply NSPC method to measure magnetic field induced by electric current, to develop NSPC imaging to visualize electric current distribution.

As a sample, an Al-cylinder with 10mm-diameter and 20mm-length sandwiched by Cu plate is adopted. The electric current flows along with the cylinder. Such current produces the magnetic field proportional and inversely proportional to the distance from the center of the cylinder, inside and outside of the Al-cylinder, respectively. Neutron experiments were performed at C3-1-2-2(MINE-2) beam port of JRR-3M in JAEA. Wavelength of the neutron beam is 0.88nm ( $\lambda/\delta\lambda = 2.7\%$ ), available beam size is 10mm in width and 30mm in height. Incident neutron is polarized vertically with 5Q-supermirror polarizer fabricated with Ion Beam Sputtering system in KUR. Then the spin of the neutron is half flipped with resonance neutron flipper. In the middle of the set-up, PI-flipper is installed in order to cancel outer magnetic field and to introduce phase difference  $\phi$  between two spin states of neutron. The sample is located

after the PI-flipper and then PI/2-flipper and spin analyzer is set for analyzing the phase of neutron spin wave. Neutron spin analyzer is a V-shape polarizer with 5Q-polarizing supermirror and the transmitted neutron is measured with 2D-RPMT with Li-glass scintillator. Interference fringe is obtained from the change of neutron intensity via the phase between neutron spin states.

An example of measured results is shown in Fig.1. The electric current through Al-rod is 7.5A. The measurements were performed for other values of  $\phi$ , and the phase induced by the magnetic field caused by the electric current is to be analyzed.

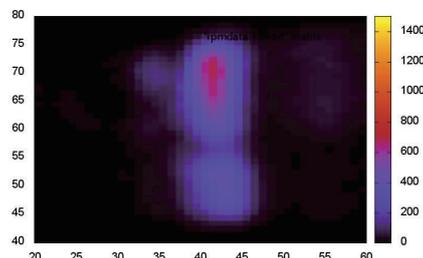


Fig. 1. An example of measured result. Neutron distribution changes as the phase difference between two spin eigenstates of neutron, introduced via resonance spin flippers.

1-8-4

## Development of MIEZE spectrometer for pulsed neutrons

M. Kitaguchi(A), M. Hino(A), Y. Kawabata(A), S. Tasaki (B), R. Maruyama(C), T. Ebisawa(C)

(A)KURRI, (B)Kyoto Univ., (C)JAEA

Neutron spin echo (NSE) is one of the techniques with the highest energy resolution for quasi-elastic scattering by measuring rotation of the neutron spin[1]. In neutron resonance spin echo (NRSE), two resonance spin flippers (RSFs) replace a homogeneous static magnetic field for spin precession in the conventional NSE[2]. MIEZE spectrometer is a kind of resonance spin echo, which has the advantage to investigate the dynamics of magnetic samples, because of selectivity of the magnetic scattering. We have already demonstrated MIEZE spectrometer with high frequency RSFs. Clear MIEZE signals was observed at cold neutron beam line MINE1 in JRR-3 at JAEA. The effective frequency was 600 kHz and the contrast of the MIEZE signal was 0.58[3].

Now we have applied the MIEZE to pulsed source. The RSFs and the devices for MIEZE spectrometer was set on a beam branch of BL05 NOP beam line in MLF at J-PARC. At the branch pulsed cold neutron beam with the wavelength from 0.3nm to 1.0nm is provided with fine beam divergence. The RSF can be applied pulsed neutrons by using the dumping amplitude of RF magnetic field synchronized with the time of flight of the neutrons[4]. In the case of pulsed neutrons, the contrast of MIEZE signal is always high for all time channel of detector because the beam in each wavelength region is monochromatic due to the pulsed source. We observed clear MIEZE signals with the effective frequency from 0.5 kHz to 600 kHz.

We demonstrated MIEZE spectrometer for pulsed neutrons. We are continuing to develop MIEZE spectrometer for pulsed source for practical uses. We are now discussing to build a neutron spin echo spectrometer at J-PARC[5].

## REFERENCES:

- [1] F.Mezei, Z. Phys. 255 (1972) 146.
- [2] R.Gaehler, R. Golub, Z. Phys. B65 (1987) 43.
- [3] M.Kitaguchi, et. al., Physica B, 404 (2009) 404.
- [4] H.Hayashida, et. al., Nucl. Instr. and Meth. A 574, (2007) 292.
- [5] Y.Kawabata, et. al., Nucl. Instr. And Meth. A574 (2006) 1122.

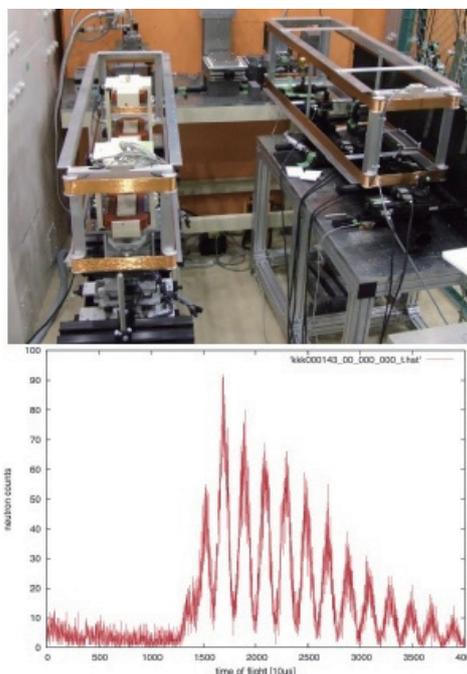


Fig. 1. MIEZE spectrometer at BL05 and MIEZE signal with the frequency of 0.5kHz

This is a blank page.

**1. 中性子散乱 9) 超伝導現象**

**1. Neutron Scattering 9) Superconductivity**

This is a blank page.

1-9-1

## Structural Analysis on Iron-Based Superconductor Pr1111 System with Oxygen Deficiency and Flourine Substitution

K. Kodama<sup>1,2</sup>, M. Ishikado<sup>1,2</sup>, F. Esaka<sup>3</sup>, A. Iyo<sup>2,4</sup>, H. Eisaki<sup>2,4</sup> and S. Shamoto<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki 319-1195

<sup>2</sup>JST, Transformative Research-Project on Iron Pnictides (TRIP), Tokyo 102-0075

<sup>3</sup>Nuclear Science and Engineering Directorate, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki 319-1195

<sup>4</sup>Nanoelectronics Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, Ibaraki 305-8562

In iron-based high- $T_c$  superconductor, so-called 1111 systems, the superconductivity is induced by the partial substitution of flourine for oxygen and the oxygen deficiency which dope electrons to conducting bands formed by Fe 3d orbitals.<sup>1)</sup> However, several studies may indicate that the doping level of electrons is not solitary parameter to control the electronic state and the superconducting transition temperature  $T_c$ , and the structural parameters are also important. We have performed sturctural analyses on  $\text{PrFeAsO}_{1-y}$  and  $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  in order to obtain information on the role of structural parameters to the electronic state and superconductivity in the iron-based superconductors.<sup>2)</sup>

In Fig. 1,  $T_c$  of both systems are plotted as functions of electron-doping level,  $\delta$ , which are determined accurately from the occupancies of O or  $\text{O}_{1-x}\text{F}_x$  sites.  $T_c$ - $\delta$  curve

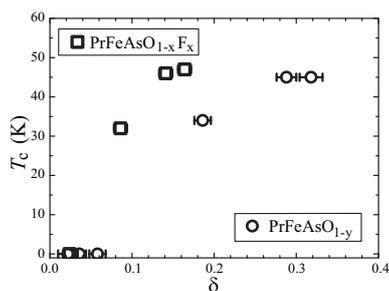


Figure 1:  $T_c$  of  $\text{PrFeAsO}_{1-y}$  and  $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  determined by measurements of superconducting shielding diamagnetism, are shown by open circles and squares, respectively.

of  $\text{PrFeAsO}_{1-y}$  obviously deviates from the curve of  $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ , indicating that the  $T_c$  value is not determined only by  $\delta$ -value, at least, in so-called 1111 system even if the sys-

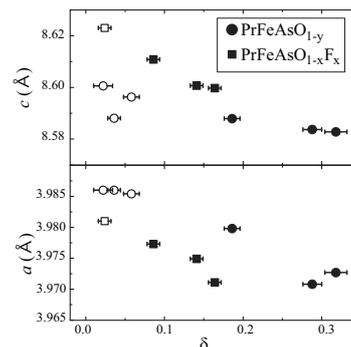


Figure 2: Lattice parameters of  $a$  (bottom panel) and  $c$  (top panel) of  $\text{PrFeAsO}_{1-y}$  and  $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  are shown by the circles and squares, respectively. The superconducting and non-superconducting samples are shown by the closed and open symbols.

tem consists of identical lanthanide element.

In Fig. 2, the lattice parameters  $a$  and  $c$  of both systems are plotted as functions of  $\delta$ . At similar  $\delta$ -values, the values of  $a$  ( $c$ ) of  $\text{PrFeAsO}_{1-y}$  are larger (smaller) than the values of  $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ . We note that even the parent compounds in both systems have different lattice parameters although they has very similar composition of  $\text{PrFeAsO}_{0.989}$  and  $\text{PrFeAsO}_{0.988}$ . The structural parameters of FeAs layer are also different between both systems with similar  $\delta$ . These results suggest that the difference of structural parameters of FeAs layer is the origin of the discrepancy of  $T_c$ - $\delta$  curves of both systems and the  $T_c$ -value in the 1111 system is sensitive to the structural parameters.

### References

- 1) for example, Y. Kamihara et al. : J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
- 2) Kodama et al. : submitted to J. Phys. Soc. Jpn.

原子炉 : JRR-3    装置 : HRPD(1G)    分野 : 中性子散乱 (超伝導)

1-9-2

## Doping Dependence of Magnetic Excitation in Fe-based Superconductor LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>

S. Wakimoto<sup>1,2</sup>, K. Kodama<sup>1,2</sup>, M. Ishikado<sup>1,2</sup>, M. Matsuda<sup>1,2</sup>, R. Kajimoto<sup>2,3</sup>, M. Arai<sup>2,3</sup>,  
K. Kakurai<sup>1,2</sup>, F. Esaka<sup>4</sup>, A. Iyo<sup>2,5</sup>, H. Kito<sup>2,5</sup>, H. Eisaki<sup>2,5</sup>, and S. Shamoto<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Quantum Beam Science Directorate, JAEA, Tokai, Ibaraki 319-1195

<sup>2</sup>JST, Transformative Research-Project on Iron Pnictides (TRIP), Tokyo 102-0075

<sup>3</sup>J-PARC Center, JAEA, Tokai, Ibaraki 319-1195

<sup>4</sup>Nuclear Science and Engineering Directorate, JAEA, Tokai, Ibaraki 319-1195

<sup>5</sup>Nanoelectronics Research Institute, AIST, Tsukuba, Ibaraki 305-8562

A new Fe-based high- $T_c$  superconductor LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> was discovered in 2008<sup>1)</sup>. One of the most important characteristics of this system, is the existence of two separated cylindrical Fermi surfaces (FSs)<sup>2)</sup>: one is a hole FS at the  $\Gamma$ -point and the other is an electron FS at the M-point. It has been pointed out that the magnetic fluctuation arising from the nesting between the two FSs plays an important role in the superconductivity. In order to test this scenario, we have carried out neutron scattering experiments using the LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> powder samples with  $x=0.057$  ( $T_c = 25$  K),  $0.082$  ( $T_c = 29$  K), and  $0.158$  ( $T_c = 7$  K) to study F-doping dependence of the magnetic fluctuation.

Figure 1 summarizes the imaginary part of the dynamical susceptibility  $\chi''(\omega)$  in absolute units. Figure 1(a) shows that the  $\chi''(\omega)$  for  $x = 0.057$  and  $0.082$  have maximum at  $\sim 11$  meV and 4 K, whereas the this maximum does not appear at 37 K, above  $T_c$ , for  $x = 0.057$ . This behavior is consistent with the resonance behavior observed in other Fe-based superconductors<sup>3)</sup>. It is remarkable that the  $\chi''(\omega)$  almost vanishes in the overdoped  $x = 0.158$  sample in which the superconductivity is highly suppressed. Figure 1(b) shows the  $x$ -dependence of  $\chi''(\omega = 11$  meV), where the data for  $x = 0$  at 140 K is also plotted for comparison. Magnetic fluctuations in the superconducting  $x = 0.057$  and  $0.082$  samples are comparable to the  $x = 0$ . However, those are vanished in  $x = 0.158$ .

In the present system, F-doping provides electron to the system. Thus the hole FS at the  $\Gamma$ -point should shrink by doping. This affects the nesting condition between the two FSs at the  $\Gamma$ - and M-points. Thus the suppression of magnetic fluctuation in the overdoped  $x = 0.158$  sample is owing to the poor nesting condition by the shrinkage of the hole FS. Our result supports the scenario that magnetic fluctuation by the FS nesting plays an important role in the superconductivity in this system.

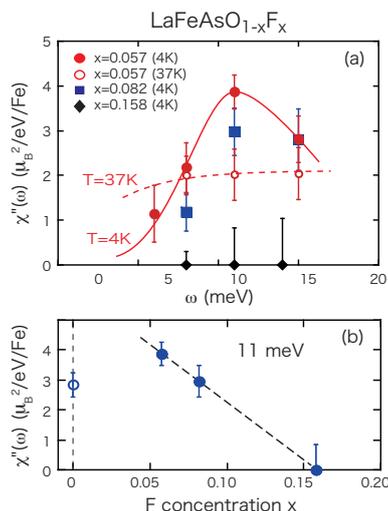


Figure 1: (a)  $\chi''(\omega)$  spectra. (b) Doping dependence of  $\chi''(\omega)$  at  $\omega = 11$  meV and  $T = 4$  K. The data at  $x = 0$  is measured at just above the Néel temperature where the spin fluctuation becomes maximum.

### References

- 1) Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono: J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
- 2) D. J. Singh and M.-H. Du: Phys. Rev. Lett. **100**, 237003 (2008).
- 3) A. D. Christianson, *et al.*, Nature **456**, 930 (2008).

原子炉 : JRR-3

装置 : TAS-1(2G), TAS-2(T2-4)

分野 : 中性子散乱 (超伝導)

**1. 中性子散乱 10) 残留応力**



**1. Neutron Scattering 10) Residual Stress**

This is a blank page.

1-10-1

**Evaluation of Compressive Deformation Behavior of Zr-Al-Ni-Cu Bulk Metallic Glass Containing ZrC Particles by Neutron Diffraction**

H. Suzuki, J. Saida<sup>1</sup>, J. Katsuyama<sup>2</sup>, M. Imafuku<sup>3</sup>, H. Kato<sup>4</sup> and S. Sato<sup>4</sup>

*Quantum Beam Science Directorate, JAEA, Tokai, Ibaraki 319-1195*

<sup>1</sup>*Center for Interdisciplinary Research, Tohoku University, Sendai, Miyagi 980-8578*

<sup>2</sup>*Nuclear Safety Research Center, JAEA, Tokai, Ibaraki 319-1195*

<sup>3</sup>*Department of Mechanical Systems Engineering, Tokyo City University, Setagaya, Tokyo 158-8557*

<sup>4</sup>*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, Miyagi 980-8577*

It has been developed that bulk metallic glasses containing hard particles or fibers exhibit higher strength and higher compressive plasticity as compared with monolithic bulk metallic glasses. In this study, residual stresses of deformed specimens of Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub> bulk metallic glass containing 10vol%ZrC particles (10%ZrC-BMG) were measured using neutron diffraction technique to clarify relation between plastic deformation and residual stress, and role of ZrC particle on deformation mechanism was discussed.

Cylindrical specimens, 3mm diameter and 6mm length, of 10%ZrC-BMG compressed with 1.15% (Sample-2), 1.82% (Sample-3), 1.85% (Sample-4), 4.62% (Sample-5), 5.79% (Sample-6) and 7.79% (Sample-7) in axial direction were prepared including undeformed specimen (Sample-1), as shown in Fig. 1. Residual stress of only ZrC phase in the 10%ZrC-BMG was derived from lattice strains of ZrC(220) in axial and radial directions of each sample measured using RESA engineering diffractometer.

Figure 2 shows change in residual stresses of ZrC phase relative to residual stress of sample-1. Tensile residual stress in the order of 300MPa was generated in loading direction of sample-3 just before yielding. According to FEM analysis local plastic deformation occurs around ZrC particles before macroscopic yielding. It is, therefore, considered that this local plastic deformation caused generation of tensile residual stresses in ZrC phase. In further deformation, tensile residual stresses more than 400MPa was generated in Sample-4 and Sample-5, and then the

residual stress was released in Sample-6 owing to plastic deformation with multiple shear bands across the sample. The plastic deformation proceeded without fracture until deformation level of Sample-7 due to probably bond-effect of ZrC particles. After reaching strain at Sample-7, shear fracture occurred in the sample as a result of probably transgranular fracture in ZrC particles.

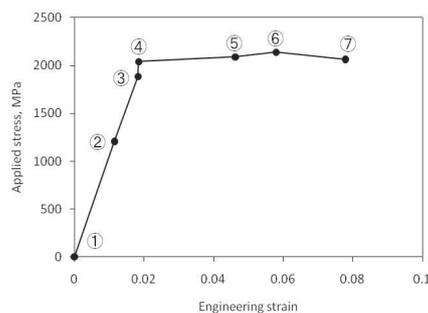


Figure 1: Stress-strain relation of 10%ZrC-BMG. Each sample was deformed up to each engineering strain indicated by the sample number.

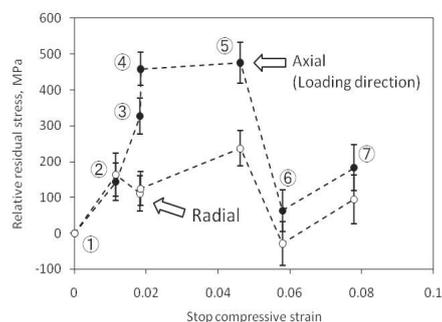


Figure 2: Changes in residual stress of ZrC phase in axial and radial directions.

原子炉：JRR-3      装置：RESA(T2-1)      分野：中性子散乱（残留応力）

1-10-2

エリアディテクタ方式の中性子残留応力分布測定法の開発

金沢大学人間社会学域人間科学系

(金沢大学大学院自然科学研究科機能開発科学専攻・システム創成科学専攻)

佐々木 敏彦

1. 諸言

鉄道で使われるレールおよび車輪は転動接触疲労を受け、初期段階では表面部分に金属組織の塑性フローを生じ、き裂発生やその成長の原因となる。このため、接触面の剥離やレール折損の危険が増す。対策として、列車通過時における接触応力、曲げ応力、熱応力の解析が種々なされているが、これらのみでは現象の解明には至らないことが知られている。そのため、これまで評価が比較的困難とされていた残留応力の影響についての実態解明が望まれている。これに対して、従来からの残留応力評価手法である X 線、超音波、磁気などを利用した方法では測定深さ範囲や位置分解能、精密さなどの点で不十分な面があり、新しい手法である中性子回折技術への期待が高まっている。

一方、中性子法における一つの課題として、中性子パスが約 40mm を超える材料内部の評価が難しくなる問題がある。このため、本研究では Webster らが提唱した手法である試料を直交 2 方向にスライスして解析する方法に加えて、スライス後の応力状態に関する特性を利用して平面応力解析法である中性子  $\sin^2\phi$  法および中性子  $\cos\alpha$  法を組み合わせたハイブリッド解析法について検討した。

中性子  $\cos\alpha$  は、中性子イメージングプレート (NIP) を利用して回折環全体を利用して応力測定する新しい方法である。これまでの検討の結果、①基準となる  $d_0$  値に関する精度が不要である、②単一入射法のため試料サイズの制約が少ない、③転動問題で重要な表層域やせん断応力の測定に適している、④平面応力および三軸応力の測定が可能であること、などが判明している。これらの

点は転動接触疲労の評価に適していると考えられる。

また、Webster 方式ではサンプルをスライスする結果、平面応力解析が可能となり中性子  $\sin^2\phi$  法や  $\cos\alpha$  法 (平面応力解析) が有効になる。本研究は、これらの手法を用いることで  $d_0$  の精度に関する制約を大幅に緩和した方法を使用して、従来、評価が困難とされてきた鉄道材料の内部応力状態の解明に貢献できることが期待できる。また、中性子パスの限界である 40mm を超えるような一般の大型試料への中性子法の利用拡大につながることを期待できる。

2. 実験方法

中性子測定には、日本原子力研究機構 (JAEA) の残留応力測定装置 (RESA) を使用した。図 1 に中性子 IP を用いた測定装置を示す。本装置の構成は、試験片保持部と NIP を保持する NIP カメラからなる。NIP カメラは、NIP を平面状に固定す

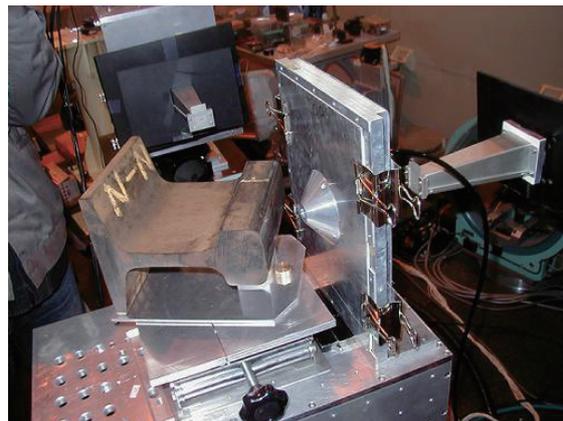


Fig.1. Photograph of experimental set-up for neutron stress analysis using neutron image plate.

るため、取り付け面に直径 0.5mm の穴を 20mm 間隔に格子状に空け、裏側から真空吸引できる構造とした。NIP の検出面側には、厚さ 1mm のアルミニウム板を全面に被せた。このアルミニウム板の中央部には円錐状の基準材ホルダを取り付け、試験片および基準材（厚さ 1mm、直径 20mm の円形軟鋼板）の回折環を同時撮影した。基準材は中性子回折画像における入射ビーム位置（回折環中心）および NIP と試験片との距離を決定する目的で使用した。入射ビームは試験片に対して 45°（または 30°）傾斜させて測定した（基準材は垂直入射）。主な測定条件を表 1 に示す（括弧内は基準材の条件）。使用した中性子ビームの波長は約 0.21nm であり、ビームの径は 3mm の円形とした（径 10mm の B<sub>4</sub>C 製スリット、および、径 3mm の Cd 製スリット使用）。撮影された回折環画像は、IP 読取装置（Fuji Film, BAS-1800）にて位置分解能 100 μm、輝度分解能 16bit で保存した。次に、画像データから回折環半径方向の回折プロフィールを求め、基準材の回折環に対する入射ビームの中心位置、試験片の回折環半径をそれぞれ求め、cosα 法を三軸解析用に改良した方法（以下、三軸 cos α 法）により応力を決定した。転動疲労ではせん断応力 τ<sub>13</sub> の影響が重要であるが、標準的な中性子応力

Table 1. Experimental conditions.

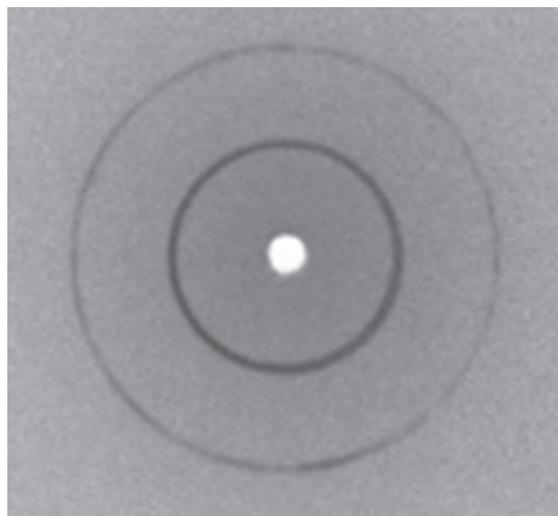
Diffraction	αFe211, 2θ=126°
Wave length of neutron beam	0.20888 nm
Distance from NIP to specimen	56 mm (20 mm)
Insident angle of neutron beam	27° (0°)
Irradiated time	4.5 hr
Irradiated area	φ 3mm
Thickness of specimen	15 mm
Thickness of s.m.	1.0 mm
NIP used	Fuji Film, BAS-ND2025

NIP reader	Fuji Film, BAS-1800
------------	---------------------

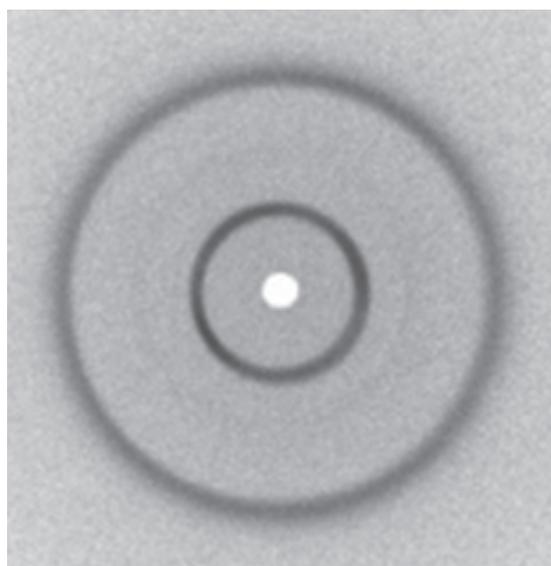
(note: figures in parenthesis indicate for standard material (s.m.))

測定法では測定例が少なく不明な点が少ないが、三軸 cos α 法はこのような τ<sub>13</sub> の測定に有効な特長を有しており、レールの問題に有効な手法である。

3. 実験結果



(a) measured with slit



(b) measured without slit

Fig.2 Debye rings obtained from the used rail.

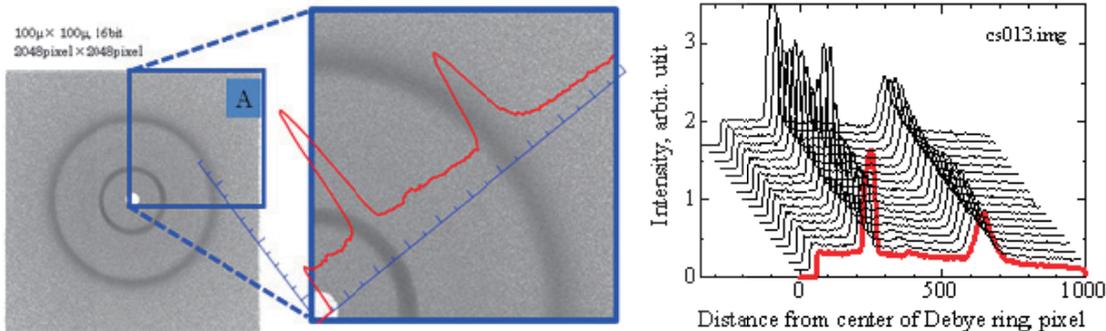


Fig.3 Image processing of neutron Debye rings for residual stress analysis.

レールの頭頂面の中心部に対し、スリットを用いて gauge volume の深さを变化させた場合、および、スリットを用いない場合について検討した。垂直入射に対する中性子回折環を測定し、三軸  $\cos \alpha$  法を適用してせん断応力  $\tau_{13}$  および  $\tau_{23}$  を解析した。

まず、レール試料から測定された  $\alpha$  Fe-211 回折環画像を図 2 に示す。外側の回折環がレール試料の 211 回折によるものであり、内側は画像解析用として撮影した基準材 (t=1mm の鋼材) からの  $\alpha$  Fe-211 回折環である。後者の回折半径が小さい理由は、IP との距離がレール試料より短いためである。

画像解析を経て、各回折環の  $\alpha$  Fe-211 ピーク位置を求め、それと回折環中心との距離を回折環半径として求め、その中心角に対する変化を求めた。回折環から格子ひずみ  $\epsilon_a$  を回折環全周に対して中心角  $\alpha$  が  $1^\circ$  間隔で求め、次いで三軸  $\cos \alpha$  法に必要な  $a_1$  線図および  $a_2$  線図を求めた。  $a_1$  線図および  $a_2$  線図のグラフの傾きからせん断応力  $\tau_{13}$ 、  $\tau_{23}$  がそれぞれ決定できる。同様なデータ解析を全ての回折環画像に対して行った。図 3 に中性子回折環画像の処理方法の概要を示す。

スリットを使用しない場合の応力解析結果を Fig.4 に示す。その結果、 $\tau_{13}$  はレール踏面中央からフィールドコーナーまでの範囲において約 50MPa を示し、ゲージコーナーでは -90MPa に符号が逆転し、応力値もほぼ倍増する傾向が分かる。この傾向は X 線応力測定法によるレール踏面表

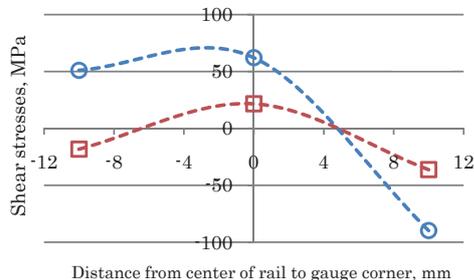
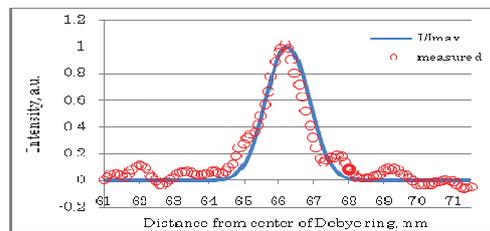
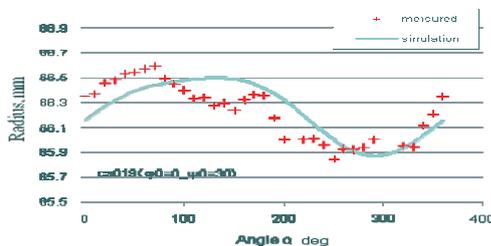


Fig.4 Result of shearing stresses as a function of distance from center of rail in width direction obtained by means of neutron image plate. (○:  $\tau_{13}$ , □:  $\tau_{23}$ )



(a) neutrodiffraction profile.



(b) radius of neutron Debye ring.

Fig.5 Comparison between experimental data and numerical simulation results.

面域に対する測定結果と類似している。すなわち、表面と同様なせん断応力状態が中性子侵入深さである数 mm まで及んでいる可能性が判明する。一方、 $\tau_{23}$  は-36MPa から 22MPa の範囲にあり、測定誤差範囲内の応力値が得られているが、レール踏面中央部を境にほぼ対称的な分布を示している。

そこで、スリットを使用した測定データに対しても同様な検討を行った。ゲージボリウムを中心位置が表面からの深さ6.8mmにおける $\tau_{13}$ に対して検討した。得られたせん断応力 $\tau_{13}$ をレールの幅方向の位置(中心部からGCへの距離 $y$ )に対して表した結果、測定体積の中心が内部の場合でもGC側に向かって負のせん断応力方向に変化することが分かった。次いで、スリットの使用の有無を比較するため、スリットを未使用の場合の測定結果との比較を行った。二つの結果は、レールの幅方向に対してほぼ平行に分布し、また、ゲージボリウムを使用した場合の方が約40MPa程度負値側にシフトしていることが分かった。このことから、表面から6.8mm程度内部の方がややせん断応力が增大していると推定できる。これは、せん断応力 $\tau_{13}$ が接触面から3mm～6mm程度内部に発生するとのHertzの接触応力理論からの予測と対応している。

次に、垂直応力成分に関して三軸  $\cos \alpha$  法を適用して応力計算を行った。この場合には3方向から測定した中性子回折環を用いた。レール踏面の中心位置から得られた応力成分は以下の通りであった。

$$\begin{pmatrix} 85.0 & -6.7 & 59.7 \\ & -377.1 & 212.6 \\ & & -55.5 \end{pmatrix} \quad (1)$$

(単位 : MPa、以下同様)

Fig.5(a)は、回折プロファイルのピーク部について、実測結果とシミュレーションの結果をしめしているが、両者の傾向はほぼ一致した。Fig.5(b)は、

回折環半径について回折プロファイルと同様な比較を行った結果を表している。その結果、大まかにな傾向についての一致が見られる一方で、細部においては相違が生じていることが分かる。そこで、応力解析結果の有効性や誤差の原因などについて検証した。

中性子イメージングプレートでは、X線と同様な「ひずみ効果」以外に、「中性子効果」、「スリット効果」の原因により中性子回折環が変形する。検証のため、「中性子効果」、「スリット効果」を考慮し、応力成分の初期値を設定した状態について、中性子回折環および三軸  $\cos \alpha$  法に関する数値的なシミュレーションを行った。こうして得られた応力は、

$$\begin{pmatrix} 85.2 & -7.0 & 60.1 \\ & -341.6 & 214.2 \\ & & -56.0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

となった。このときの初期値に対する応力計算結果の誤差は平均で1.4%であった。このことから、三軸  $\cos \alpha$  法による応力解析法が実用範囲内で有効な結果を与えると判断できる。一方、Fig.5における測定データと解析結果に見られる誤差はシミュレーション結果以上に大きいことから、その原因としてシミュレーションで前提としている基本的仮定からの逸脱が原因である可能性が考えられる。すなわち、1.応力勾配、2.微視的金属組織、3.弾性的異方性等の作用が働いていた可能性が考えられる。実験データとの一致には、これらの考慮が必要と思われる今後の課題である。

#### 4. 成果の公表

- (1) X線と中性子による鉄道レールの残留応力、佐々木敏彦、舘 宏一、水上寿夫、東 寛士、鈴木裕士、盛合 敦、廣瀬幸雄、日本材料学会 X線材料強度に関するシンポジウム講演論文集、pp.70-75、2010年、7月

1-10-2

1-10-3

粗大結晶粒測定手法を用いた中性子によるアルミニウム鋳造合金の  
極低温内部応力測定

Internal Stress Measurement of Coarse Grain in Aluminum Casting Alloy

by Neutron diffraction

神戸市立工業高等専門学校 機械工学科 西田 真之

1 研究目的と意義

近年、中性子による内部応力測定法が確立され、様々な産業分野で残留応力の測定が行われている。申請者らはかねてより鋳造材料の内部残留応力測定を進めているが、鋳造材料の内部にはきわめて粗大な結晶粒が存在するためその測定を困難なものにしている。従来は中性子応力測定において1点の測定に対して十分な測定時間をとることで精度の向上を試みていたが、ビームタイムの問題が生じると同時に、求める方位に全く回折線ピークの出現しないケースもあるなど多くの問題が残されている。

本研究では粗大結晶粒を含む材料の中性子応力測定法のひとつとしてロッキングカーブを利用した測定方法を提案するものである。この方法において、計算では従来の直交する3軸方向のひずみを測定しHookeの法則を用いて応力を算出する手順は同じであるが、求める方向の回折線ピークが得られない場合であっても、他の方向の回折線ピークから目的とする方向のひずみを計算することで応力の計算が可能となる。X線応力測定における $\sin^2\psi$ 法をロッキングカーブで得られる回折線ピークに組み合わせた手法ともいえる。

さらに、実際の測定においては中性子照射領域内の粗大結晶に対してエッジ効果が存在し、応力測定の精度に影響を与えることが確認されている。本研究ではそれらの影響をCu単結晶の小試験片を用いて粗大結晶を測定する際のエッジ効果を擬似的に再現し回折線に及ぼす影響を確認すると共に、その補正方法を検討した。

2 測定理論

試料内部の主軸直交座標系を $x_1, x_2, x_3$ で定義し、 $x_1-x_2$ 平面内で $x_1$ からの角度を $\chi$ 、 $x_2-x_3$ 平面内で $x_2$ 軸からの角度を $\phi$ 、同様に $x_1-x_3$ 平面内で $x_3$ 軸からの角度を $\psi$ とする。Fig.1に座標系と各軸からの角度記

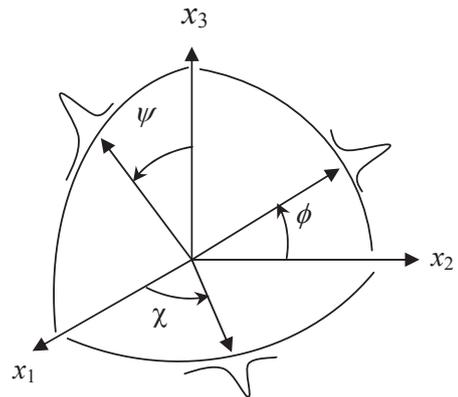


Fig.1 Cartesian coordinate system and angle definitions.

号を示す。

ここで、 $x_1, x_2, x_3$ 軸方向の主ひずみを $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ 、主応力を $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ とするとHookeの法則より応力とひずみの関係は次式となる。

$$\begin{cases} \epsilon_1 = \frac{1}{E} \{ \sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3) \} \\ \epsilon_2 = \frac{1}{E} \{ \sigma_2 - \nu(\sigma_1 + \sigma_3) \} \\ \epsilon_3 = \frac{1}{E} \{ \sigma_3 - \nu(\sigma_1 + \sigma_2) \} \end{cases} \quad (1)$$

ランダムな微細結晶粒からなる試料では中性子の照射体積内に回折に寄与する結晶粒が必ず存在し $x_1, x_2, x_3$ 軸方向のひずみ測定が可能である。しかしながら、結晶粒が粗大になると照射領域中に回折に寄与する結晶粒は必ずしも存在しない。この場合 $x_1, x_2, x_3$ 軸方向のいずれか、あるいはすべての方位において回折線ピークが出現しない場合があり、式(1)のHookeの法則を使用できないことになる。

ここで、Fig.1に示すような $\chi, \phi, \psi$ の角度を定義し、 $x_1-x_2$ 平面内のひずみを $\epsilon_\chi, x_2-x_3$ 平面内のひずみを $\epsilon_\phi, x_1-x_3$ 平面内のひずみを $\epsilon_\psi$ とすると、それぞれの応力とひずみの関係は次式となる。

$$\begin{cases} \varepsilon_\phi = \frac{1+\nu}{E}(\sigma_3 - \sigma_2)\sin^2\phi - \frac{\nu}{E}(\sigma_1 + \sigma_3) + \frac{1}{E}\sigma_2 \\ \varepsilon_\psi = \frac{1+\nu}{E}(\sigma_1 - \sigma_3)\sin^2\psi - \frac{\nu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2) + \frac{1}{E}\sigma_3 \\ \varepsilon_\chi = \frac{1+\nu}{E}(\sigma_2 - \sigma_1)\sin^2\chi - \frac{\nu}{E}(\sigma_2 + \sigma_3) + \frac{1}{E}\sigma_1 \end{cases} \quad (2)$$

この式より、 $\varepsilon_\chi, \varepsilon_\phi, \varepsilon_\psi$  はそれぞれ  $\sin^2\phi, \sin^2\psi, \sin^2\chi$  に対して線形関係で表現されることがわかる。

また、この式から明らかのように、 $\phi = 0^\circ$  方向のひずみは  $\varepsilon_2$ 、 $\phi = 90^\circ$  方向のひずみは  $\varepsilon_3$  であり、同様に  $\psi = 0^\circ$  方向ひずみは  $\varepsilon_3$ 、 $\psi = 90^\circ$  方向ひずみは  $\varepsilon_1$ 、さらに、 $\chi = 0^\circ$  方向のひずみは  $\varepsilon_1$ 、 $\chi = 90^\circ$  方向のひずみは  $\varepsilon_2$  である。これは Fig.1 から明らかなであり、また、式(2)からも確認できる。

$\varepsilon_\chi, \varepsilon_\phi, \varepsilon_\psi$  がそれぞれ  $\sin^2\phi, \sin^2\psi, \sin^2\chi$  に対して線形であることから  $\phi, \psi, \chi$  を変化させる過程で、それぞれについて2ヶ所以上のひずみの値が存在すれば  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$  をそれぞれ推定することができる。

さらに、この  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$  を用いて式(1)に代入することで主応力  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  を計算することが可能となる。

例えば、 $x_2$ - $x_3$  平面内で  $\phi$  回転に伴うロッキングカーブを測定し、回折ピークの存在位置を確認する。次に、回折線の存在する  $\phi$  の角度で格子ひずみ  $\varepsilon_{\phi i}$  を測定する。

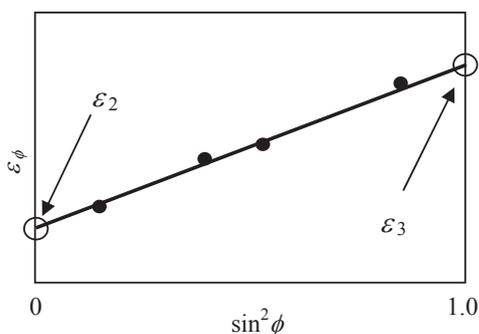


Fig. 2  $\varepsilon_{\phi i} - \sin^2\phi$  diagram.

測定結果は Fig.2 に示す  $\varepsilon_{\phi i} - \sin^2\phi$  線図を描き、直線近似をして  $\phi = 0^\circ$  および  $\phi = 90^\circ$  方向のひずみ、すなわち  $\varepsilon_2$  と  $\varepsilon_3$  を求めることができる。同様にして  $\varepsilon_{\psi i} - \sin^2\psi$  線図より  $\varepsilon_3$  と  $\varepsilon_1$ 、 $\varepsilon_{\chi i} - \sin^2\chi$  線図より  $\varepsilon_1$  と  $\varepsilon_3$  を求めることができる。

### 3 試料の準備

測定試料には、溶融したアルミニウム (JIS A1050)

を異なる冷却速度で冷却し、結晶粒径を調整した試料を用いた。一般的には鋳造用のアルミニウムが用いられるが、本研究においてはあえて粗大な結晶粒を発生させるために純アルミ系の材料を選択した。

アルミニウムはステンレス製の密閉鋳型に入れ真空炉中で  $700^\circ\text{C}$  に加熱して溶融させた。その後、鋳型を水中で急冷した材料を微細結晶粒試料とし

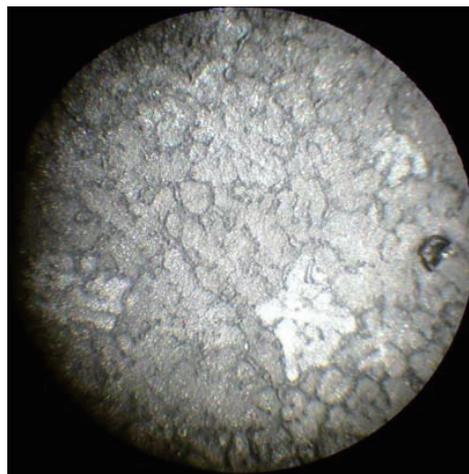


Fig.3 Microscopic photograph of coarse aluminum sample.

て使用した。また、同様に溶融後、空气中に放置し自然空冷状態で冷却した試料を粗大結晶粒試料として使用した。結晶粒径は粗大結晶粒試料の場合は約  $200\mu\text{m}$ 、微細結晶材料で約  $20\mu\text{m}$  である。Fig.3 に粗大結晶粒試料の表面観察写真を示す。

製作したインゴットより引張試験片を削り出し中性子応力測定に用いた。寸法は試験片の中性子照射部分は幅および厚さも  $10\text{mm}$  の正方形断面とし、試験片長手方向の平行部分は  $170\text{mm}$  とした。試料は小型の引張試験機に取り付けて引張負荷状態で中性子測定を行った。

### 4 中性子測定におけるエッジ効果の調査

測定試料には、溶融した Cu (99.9%) を一方向凝固させきわめて粗大な結晶粒を作り、1辺  $2\text{mm}$  の立方体に切り出した小単結晶試料を製作した。X線により方位を測定した結果、試料は単結晶の状態であり 311 の極を中性子測定に使用することとした。

中性子応力測定には日本原子力研究開発機構の改

良型 RESA I を用いて測定を行った。Cu 試料は角度調整台上の木片に接着材で固定し RESA I の試料台にセットした。今回 RESA I で使用したスリット系は入射スリットは 5mm × 5mm のスリットであり、受光側も 5mm のラジアルコリメータを使用した。回折角が約  $2\theta=101^\circ$  であるため、ゲージボリュームはほぼ 1 辺 5mm の立方体となっている。このゲージボリュームの照射中心に試料の中心が一致するように取り付けた。試料は中性子の照射領域内において完浴状態でセットされている。RESA I 試料台の XYZ 駆動によって 3 次元的に中性子照射領域内の位置決めを行い回折線プロファイルを測定した。この測定は粗大粒を測定する状態を擬似的に再現し、エッジ効果の影響を調べることを目的としている。

Fig.3 に試料台に設置した単結晶サンプルの写真を。また、Table 1 に中性子による測定条件を示す。今回用いた RESA I における波長は約 1.6Å であり、回折面には Cu 311 を用いた。

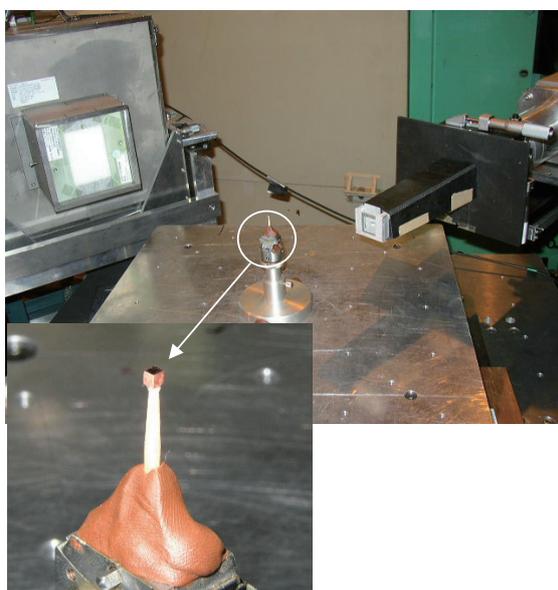


Fig.3 Photograph of Cu single crystal sample and neutron measurement.

走査範囲は Fig.4 に示すとおりゲージボリュームを含む形で Cu の単結晶を走査した。測定位置はゲージボリューム中心位置から Table 2 に示す位置に

サンプルを移動し、1 点 20 秒の計測時間で測定を行った。これらの測定位置は事前測定において回折強度が得られなくなる点をあらかじめ確認して決定している。また、単結晶からの回折線はきわめて強く、20 秒の短時間の測定においても 1000 カウント以上の強度が得られた。

Table 1 Conditions of neutron measurement.

Wave length	Ni powder Diffraction planes: 111, 200, 220, 311 $\lambda= 1.592930 \text{ \AA}$
Reactor power	20MW
Measurement material	Cu single crystal
Crystal system	FCC
hkl plane Diffraction angle	Cu 311 $2\theta= 101.1^\circ$
Slit system	Incident slit : 5 × 5 mm Receiving slit : 5 mm radial collimator
Detector	PSD, one dimensional detector

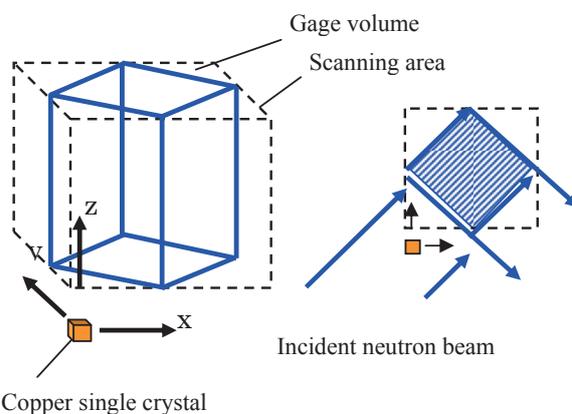


Fig. 4 Schematic diagram of the relation between the copper scanning area and volume gage.

Table 2 Measurement positions of Cu single crystal.

X-direction	-5, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 mm, 8 points
Y-direction	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 mm, 7 points
Z-direction	-7, -5, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 5, 7mm, 11 points

### 5 中性子による粗大粒応力測定

アルミニウム鋳造材料の中性子応力測定には同じく日本原子力研究開発機構の残留応力測定装置

RESA I を用いた。アルミニウム試料は引張治具に装着して RESA I の試料台にセットし、試料上のマーキングを手がかりにして毎回測定位置を確認し、引張により測定位置が変化しないように考慮している。また、試料にかかる荷重は引張治具に装着したひずみゲージからひずみ量を測定して負荷荷重に換算している。Fig.5 に引張治具に装着した試料と測定状況を示す。また、Table 2 に中性子による測定条件を示す。

回折面には Al 311 を用いた。さらに、この測定で RESA I に使用したスリット系は入射スリットは上下発散を抑えるためのコリメータを挿入し 3mm × 5mm の縦長スリットを併用している。受光側は 3mm のラジアルコリメータを使用した。そのため、中性子の照射領域は縦長の形状となるが、試料からはみ出すことはなく試料内に埋まった状態であることを確認している。



Fig.5 Photograph of neutron measurement.

## 6 測定結果と考察

### 6.1 エッジ効果の調査結果

はじめに Cu 単結晶の設置角度を詳細に調整しながら、ロッキングカーブを測定し、Cu 単結晶からのピークの出現する位置を調べた。Fig.4 に Cu 単結晶からのロッキングカーブを示す。非常に大きな強度のピークの得られていることが確認できる。ピーク強度のもっとも大きい  $\theta$  角度に Cu 単結晶をセットし測定を行った。

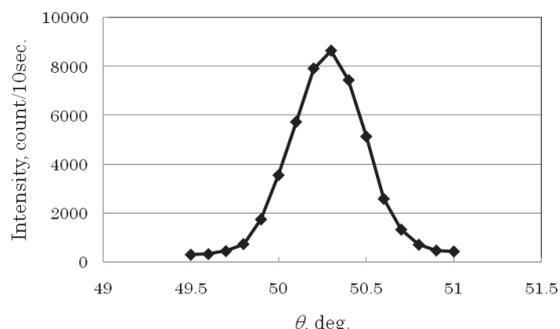


Fig.6 Neutron profile from Cu single crystal.

また、Fig.7(a), (b)は  $x=0, y=0, z=0$  の座標位置を中心として各位置における回折線ピークから測定された  $2\theta$  角度において、図中に示す断面上の値をプロットしたものである。

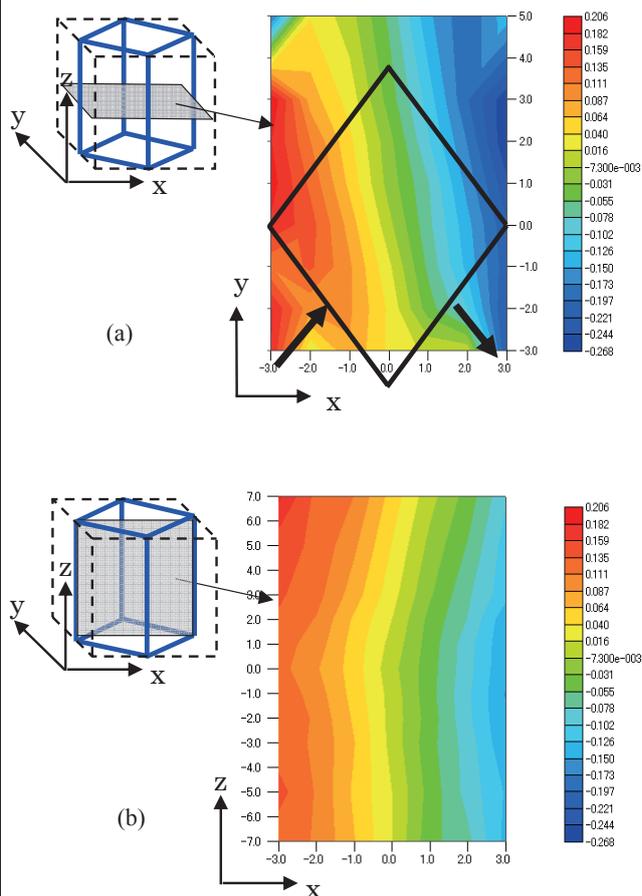


Fig.7 Distribution of  $2\theta$  diffraction angle; (a) x-y plane, (b) x-z plan.

Fig.7(a)の結果より、図中に定義される X 方向において、中性子入射側から回折側にかけて  $2\theta$  角度が高角から低角に連続的に変化していることが確認できる。変化量  $\Delta 2\theta$  は  $0.47^\circ$  となる。つまり、実際の粗大結晶の測定においては、粗大結晶の存在する位置が Fig.7(a)における右端と左端では  $2\theta$  回折角度に  $0.47^\circ$  の測定誤差が生じることになる。この結果は Cu 小単結晶を擬似的な粗大結晶粒と考えた場合、これらの変化はエッジ効果として実際の測定には発現すると考えられる。

一方、回折線ピークの変化は X 方向において顕著であるが、Y 方向および Z 方向においてはその変化は小さいことが確認できる。従って、粗大結晶粒の存在位置による影響は Fig.7 における X 方向のみを考慮すればよいことが確認できた。

### 6.2 回折線ピーク位置が分布する原因

Fig.7 において確認されたとおり、ゲージボリューム内部で  $2\theta$  回折角度の分布が確認された。この原因を考察するために、回折線ピークの測定位置に影響を与える誤差要因を Factor A および Factor B として Fig.8 に図式的に示す。

Factor A は入射してくる中性子そのものに位置的な分布があり、ゲージボリューム内部の回折線に影響を与えていると考える場合である。その原因としてはモノクロメーターにおいて波長を選別する際に生じる波長の分布である。つまり、中性子の入射ビームは均一ではなく、位置の関数として波長が分布していると考えられる。

Factor B はゲージボリューム内の一部分を占める粗大結晶から中性子が回折し、ピークプロファイルの形状に影響を与えている場合である。いわゆる  $\theta$ - $2\theta$  法であればこの影響は現れないと考えられるが、今回使用したディテクターが PSD 形式であるため、X 線応力測定における  $\phi$  ゼロ一定法となっている。このため、回折に寄与する結晶の位置関係が敏感に反映されていると考える。

これら Factor A および Factor B で表現される要因を調べるために、中性子がモノクロメーターで回折して導管に入る手前、つまり、RESA I のシャッター

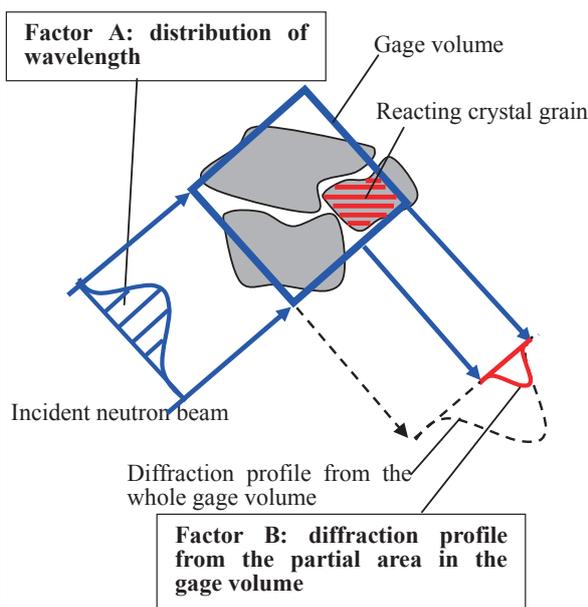


Fig.8 The causes of  $2\theta$  distribution in gage volume; Factor A: distribution of wavelength, Factor B: diffraction profile from the partial area in the gage volume.

一の部分に中性子の入射を制限するゴムシートを挿入した。これは5枚の短冊状シリコンからなるモノクロメーターの上下2枚からの中性子をカットし、中央のシリコンから回折する中性子だけを選択的に抽出することができるので中性子の波長分布が少なくなると考えられる。

このゴムシートによる入射中性子を制限した測定の結果は、当然ながら回折線の強度の低下があるものの、回折角度の変化量  $\Delta 2\theta$  は  $0.46^\circ$  となり、Fig.7(a)で示した何も制限を加えない状態と同じ値となった。また、回折角度の分布もほぼ同様の分布となり、両者の違いは確認できなかった。

この結果より、回折線ピーク位置がゲージボリューム内で分布した原因は、回折に寄与する結晶とディテクターの位置関係に影響されていることが確認できた。つまり、回折線分布の支配因子は Factor B である。

### 6.3 回転測定の導入

これまでの調査結果より、粗大粒を測定する際に

生じる測定誤差、つまり、 $2\theta$  回折角度のばらつきを補正する方法として Fig.9 に示す試料の反転測定を提案する。Fig.7 において明らかなように、ゲージボリューム内の回折線分布は左右対称である。これを利用して、Fig.9(a)に示す、同じ回折面の裏表から Peak A と Peak B を測定する。両者を測定する際には試料を  $180^\circ$  回転させて測定するため、粗大結晶の位置が左右対称の位置で測定できることになる。その後、両者の測定値を平均すればゲージボリューム内の分布をキャンセルすることができる。

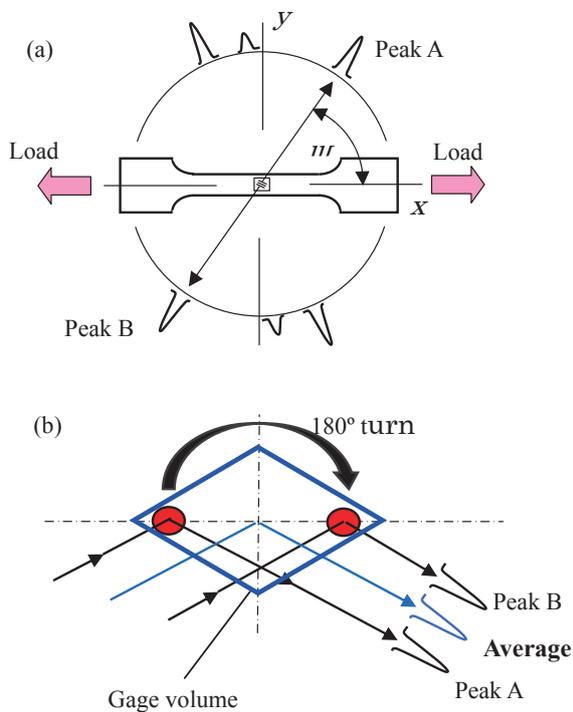


Fig.9 Schematic diagram of half turn measurement.

Fig.10 に回転測定法でアルミニウム鋳造材を測定した結果を示す。一方向だけからの測定ではきわめてばらついた測定結果となるが、 $180^\circ$  反転後の測定データと平均を取るとばらつきはキャンセルされて、横軸を  $\sin^2\psi$  とした場合にほぼ直線に近づくことが確認できる。

また、 $\sin^2\psi=0.7$  付近のばらつきの最も大きい部分での変化量  $\Delta 2\theta$  は約  $0.3^\circ$  となり Fig.7 で確認された変化にほぼ対応する値である。

さらに、Fig.11 は反転法によって得られた平均値の

みを  $2\theta$ - $\sin^2\psi$  線図として示した結果である。段階的に加えた引張負荷に対して傾きが対応しており、本測定の有効性が確認できる。

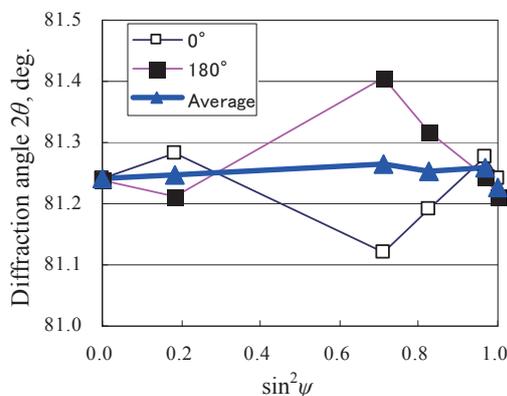


Fig.10 Result of half turn measurement of aluminum casting.

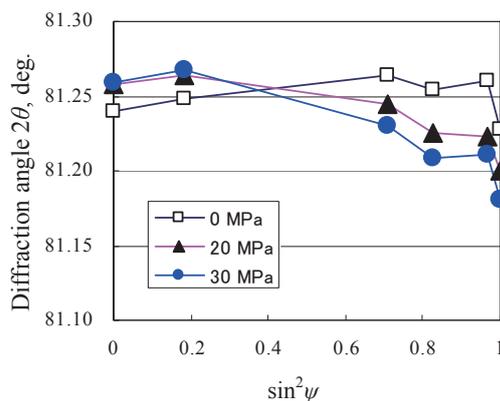


Fig.11 Result of  $2\theta$ - $\sin^2\psi$  diagram by half turn measurement under several loading.

## 7 結論

- 1) 小単結晶を用いた測定の結果、ゲージボリューム内で PSD デテクターと結晶の位置関係に起因する回折線ピークの分布が発生している。
- 2) 回折線ピークの分布は試料を  $180^\circ$  反転させ測定値を平均することでほぼキャンセルできる。
- 3) ロッキングカーブ法と反転法で測定した  $2\theta$ - $\sin^2\psi$  線図はほぼ直線となり、負荷に対してその傾きが対応した。

## 8 今後の方針

平成 21 年度の JRR-3 の停止などもあり、最終目標の極低温測定がまだできていない。さらに、今回の結果はアルミニウム鋳造材を引張試験片形状に加工して行ったため、複雑形状の実用部材、特に 180° 回転の前後で中性子の透過経路（パス）が異なる形状の場合に同様の測定方法が有効かどうかを判断する必要がある。従って、本研究は以下の 2 点について継続的に測定を行う予定であり、平成 23 年度の大学開放研の施設共同利用に申請させていただいている。

1. 粗大結晶粒を含むアルミニウム鋳造合金の中性子応力測定（複雑形状を持つ実用部材に適用）
2. 粗大結晶粒を含むアルミニウム鋳造合金の“極低温”中性子応力測定

## 9 成果の公表

論文

1. Neutron Stress Measurement of Coarse Crystal Grain in Aluminum Casting Alloy  
MASAYUKI Nishida, TAKAO Hanabusa, TATSUYA Matsue and HIROSHI Suzuki  
Materials Science Forum Vol. 652 (2010) pp 243-248.
2. Neutron Stress Measurement of Coarse Crystal Grain in Aluminum Casting Alloy  
MASAYUKI Nishida, TAKAO Hanabusa, TATSUYA Matsue and HIROSHI Suzuki  
Materials Science Forum, in press.

国際会議発表

1. Residual Stress Measurement of Coarse Crystal Grain in Titanium Casting Alloy by Neutron Diffraction  
Masayuki Nishida, Ayumi Shiro, Tiang Jing, M.Rifai Muslih, Takao Hanabusa  
The 8th International Conference on Residual Stresses, Denver, USA, 4-8 August, 2008, p.169
2. Diffraction Stress Measurement on Coarse Grained Materials  
Takao Hanabusa, Kazuya Kusaka, Masayuki. Nishida

The 8th International Conference on Residual Stresses, Denver, USA, 4-8 August, 2008, p.173

3. X-Ray Stress Measurement of Coarse Grained Cast Aluminum

Takao Hanabusa, Masayuki Nishida, Daiki Tadashige  
International conference on advanced materials development and performance (AMDP2008).  
2008,10,13-15, Beijing, China, CD-ROM proceeding.

4. Neutron Stress Measurement of Coarse Crystal Grain in Aluminum Casting Alloy

MASAYUKI Nishida, TAKAO Hanabusa, TATSUYA Matsue and HIROSHI Suzuki

The 5th International Conference on Mechanical Stress Evaluation by Neutrons and Synchrotron Radiation (MECASSENS V), 2009.11.10-12, p.133, Ibaragi, Japan.

国内会議発表

1. 鋳造粗大結晶材料の中性子応力測定  
西田真之, 城鮎美, 渡邊義隆, M. Rifai, Tiang Jing, 英崇夫, 斉藤徹, 鈴木裕士  
第 43 回 X 線材料強度に関するシンポジウム,  
2008.7.10-11, 東京, pp.194-199
2. 粗大結晶粒材の中性子応力測定  
西田真之, 英崇夫, 城鮎美, 渡邊義隆, 斉藤徹, 鈴木裕士  
日本材料学会第 57 期学術講演会, 鹿児島, pp.301-302,  
2008.5-24-25
3. 粗大結晶粒の中性子応力測定  
西田真之, 英崇夫, 渡邊義隆, 鈴木裕士  
第 52 回日本学術会議材料研究連合講演会,  
2008.10/22-24, 京都, pp.231-232
4. 粗大結晶を有するアルミニウム鋳造合金の中性子応力測定  
西田真之, 松英達也, 英崇夫, 鈴木裕士  
第 44 回 X 線材料強度に関するシンポジウム,  
2010.7.8-9, 京都

**1. 中性子散乱 11) その他**

**1. Neutron Scattering 11) Others**

This is a blank page.

1-11-1

Renovation of Ge-crystal monochromator for triple-axis neutron spectrometer  
AKANE

H. Hiraka, Y. Miyake, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, K. Yamada  
*Institute for Materials Research, Tohoku University*

Neutron scattering spectroscopy is a powerful probe to study phonon and magnon excitations in condensed matter physics. Renovation of neutron monochromator, which properly branches monochromatic neutrons from a white beam, is therefore one of the instrumental key issues in neutron science; especially, due to the lack of neutron beam flux. Ge and Si single crystals have been one of the typical components for neutron monochromator, because high-quality and large-size crystals are easily available. However, because of a mismatch between the incident-beam divergence and the small mosaicity coming from perfect crystals, the neutron reflectivity of Ge and Si is severely low and much efforts have been devoted so far to overcome it.

We have tried to introduce mosaic crystals into Ge crystals appropriately by pressing at high temperatures. Eventually, an optimal hot-pressing condition was determined [1,2], so that Ge crystals with a mosaic width of  $\sim 0.3^\circ$  and a peak reflectivity of  $\sim 40\%$  are well reproduced [Fig.1(a)]. A vertically focusing-type Ge monochromator, which was renewed for a KINKEN triple-axis spectrometer AKANE, is shown in Fig.1(b).

We substituted this renewed monochromator for the previous one on AKANE, and first characterized the beam size of  $24\text{w} \times 32\text{h} \text{ mm}^2$  at the sample position. This area is about 1.5 times as large as the previous one, and the neutron density per area is confirmed to be unchanged. Second, we radiated the monochromatic neutron beam ( $\lambda = 2.0 \text{ \AA}$ ) onto relatively large samples and measured scattered-neutron intensity. Figure 1(c) shows a comparison of reflected intensity with previous one by using a large sample. The magnetic Bragg reflections are enhanced in intensity by

$\sim 60\%$ , as expected from the beam size. Further, a newly supplied second-wavelength mode ( $\lambda = 1.3 \text{ \AA}$ ) works well for high-energy excitation measurements, as seen in Fig. 1(d). Present renovation not only vitalizes the scientific research on AKANE, but also opens new fundamental techniques on neutron scattering.

References

- [1] Y. Miyake, H. Hiraka, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, K. Yamada; J. Phys. (Conf. Ser.), accepted on Sep. 04 in 2009.
- [2] Y. Miyake, Master Thesis of Science (Tohoku University, Feb. in 2010).

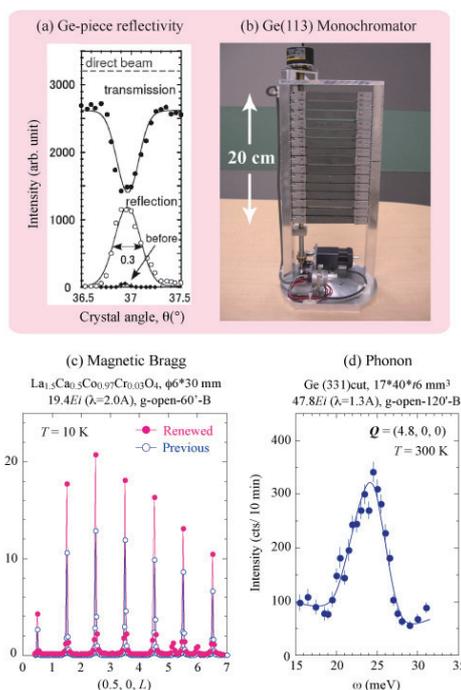


Fig. 1. (a) Rocking curves of Ge piece before and after hot-press. (b) Renovated Ge(113) monochromator. (c) Magnetic Bragg peaks before and after monochromator renovation. (d) Phonon peak under the newly equipped second-wavelength mode.

## 1-11-2

## Activity in 2009 of Kinken Powder Diffractometer HERMES

K. Ohoyama

*Institute for Materials Research, Tohoku Univ.*

In 2009, 42 days were used as IRT experiments: experiments for substitute proposal: 16 days, experiments for IRT members; 18 days, and 8 days for maintenance.

A noteworthy result is that polarized neutron diffraction experiments are succeeded on HERMES with a  $^3\text{He}$  spin filter method. We succeeded in observing flipping ratio of single crystal of  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  and Ni powder. In Fig.1, Flipping ratio of the 111 reflection of  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  single crystals obtained on HERMES. The effective polarization was about 15%; though this effective polarization was quite poor because of problems of connection of magnetic fields, this experiment was the first diffraction experiment with a  $^3\text{He}$  spin filter in Japan. Since HERMES has wide observable Q range, polarised HERMES is quite suitable for investigations of magnetic diffuse scattering, in particular, ferromagnetic metallic glasses. Note that the He spin filter method is important for spectrometers in J-PARC as well as HERMES. In 2010, IRT has begun polarized neutron diffraction experiments to observe magnetic diffuse scattering of magnetic metal alloys. This project is based on collaboration among KEK-JAEA-Tohoku Univ.

Another important development is practical application of high energy mode on HERMES. Rotating Ge 331 monochromator by just about  $5^\circ$ , user can use 1.1 Å neutron, which make it possible to observe up to 11 Å $^{-1}$ . By the high energy mode, IRT group has succeeded in observing magnetic reflections of  $\text{ErB}_2\text{C}_2$  up to 9 Å $^{-1}$ , which gave whole information of magnetic form factor of  $\text{Er}^{3+}$ . This mode is quite useful for magnetic metallic glasses as well as observation of magnetic form factor.

In 2010, HERMES has a plan of upgrades; 1) installation of  $^3\text{He}$  filter with laser

pumping system, which make it possible to obtain stable and high polarization beam, 2) installation of 20 cm Ge monochromator, which gives about 1.7 times stronger beam flux, 3) installation of a slave machine for educational purpose.

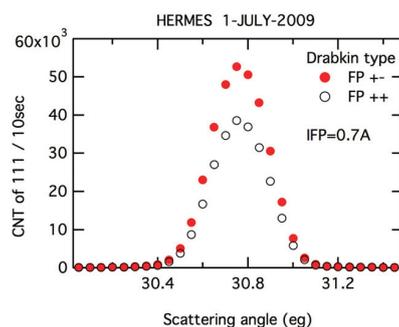


Fig. 1. Flipping ratio of 111 reflection of  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  single crystals obtained on Polarised HERMES

## 2. 中性子ラジオグラフィ

## 2. Neutron Radiography

This is a blank page.

2-1

Development of the Imaging System Using a Neutron Color Image Intensifier

R. Yasuda, T. Nojima, H. Iikura, T. Sakai and M. Matsubayashi

Quantum Beam Science Directorate, JAEA, Tokai, Ibaraki 319-1195

We continued a project to develop a high-resolution neutron-imaging system with approximately 10  $\mu\text{m}$  spatial resolution to visualize regions of  $\leq 0.2$  mm thickness such as a membrane-electrode assembly including a gas diffusion layer in a fuel cell using the thermal neutron radiography facility (TNRf). To improve the spatial resolution of the neutron-imaging system, we developed the imaging system using a neutron color image intensifier (NCII)<sup>1)</sup>.

An NCII is an electron tube used for real-time neutron imaging by converting a neutron profile to a visible image. We chose  $\text{B}_4\text{C}$  as a neutron converter material because it has large neutron capture cross-section and is less sensitive to gamma-ray than  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .  $\text{B}_4\text{C}$  is deposited on the aluminum substrate and a CsI acicular scintillator is deposited onto the  $\text{B}_4\text{C}$  layer as an input phosphor layer.  $^{10}\text{B}_4\text{C}$  emits  $\alpha$  particle after capturing neutron,  $\alpha$  particles from  $^{10}\text{B}_4\text{C}$  are incident in a CsI acicular scintillator and emit photons. <sup>2)</sup> Comparing with the range in a CsI acicular scintillator, that one of internal conversion electrons from  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  is about 20  $\mu\text{m}$ , and 4  $\mu\text{m}$  for  $\alpha$  particles from  $^{10}\text{B}_4\text{C}$ . Therefore, higher spatially resolved neutron image is obtainable. The diameter of the NCII sensitive area can be selected among 2 and 4 inch simply by changing the electric lens configuration on demand. By combining this image intensifier with a suitably tuned high-sensitive color CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor Image Sensor) camera with 5,614 x 3,744 pixels through a large macro lens and a mirror system, higher sensitivity and wider dynamic range are simultaneously attained. (see Fig. 1) The results of experiments using a sensitivity indicator (SI)<sup>3)</sup>, at the MUSASI-L port (flux:  $1.0 \times 10^6 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ ) showed that the  $\text{B}_4\text{C}$ -type NCII system can clearly resolve the narrowest gap of 12.7  $\mu\text{m}$

prepared in the SI as shown in Fig. 2. It was confirmed that the  $\text{B}_4\text{C}$ -type NCII system meet the requirement for fuel cell imaging.

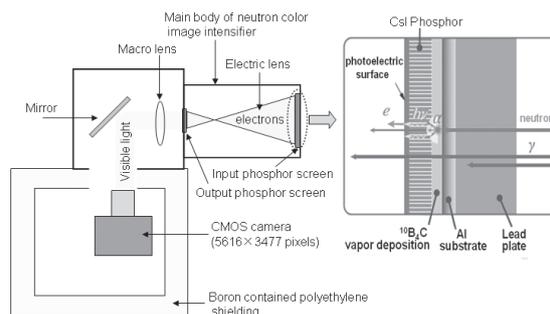


Figure 1: Schematic diagram of the  $\text{B}_4\text{C}$ -type neutron color image intensifier imaging system.

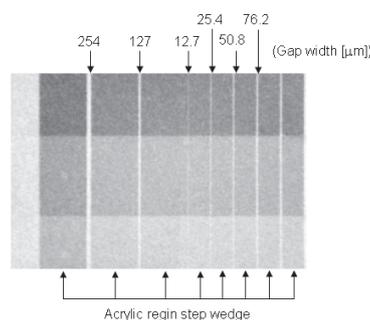


Figure 2: Captured image of the sensitivity indicator by the system. The 12.7  $\mu\text{m}$  wide gap was clearly observed.

References

- 1) K. Nittoh, C. Konagai, T. Noji and K. Miyabe : "New feature of the neutron color image intensifier ", Nucl. Instr. and Meth. A **605**, pp. 107-110 (2009).
- 2) K. Nittoh : " Neutron Color I.I.TM Spawning New Applications for Inspection Technologies", TOSHIBA REVIEW 2009. VOL.64 NO.7 (2009).
- 3) J.W.F. Markgraf and R. Matfield : " Practical Neutron Radiography ", ed. J.C. Domanus (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992), 175- 178.

原子炉 : JRR-3 装置 : NRF(7R, C2-3-3-1)

分野 : 中性子ラジオグラフィ (その他)

2-2

Upgrading of Experimental Circumstances in TNRF

T. Nojima, H. Iikura, R. Yasuda, T. Sakai, H. Hayashida<sup>1</sup> and M. Matsubayashi

*Quantum Beam Science Directorate, JAEA, Tokai, Ibaraki 319-1195*

<sup>1</sup>*J-PARC Center, Tokai, Ibaraki 319-1195*

JRR-3 thermal neutron radiography facility (TNRF) has two radiography rooms. The room closest to the reactor core is named TNRF-1 and the other named TNRF-2. The original TNRF-2 was 700 mm wide, 2000 mm long and 1790 mm tall. The entrances to this room are a biological shielding door and a 1000 mm x 860 mm roof hatch. The biological shield of TNRF-2 consisted of 300 mm thick steel, 220 mm thick polyethylene (PE) and 30 mm thick boron contained PE (BPE) for the main part of the roof and the side walls. In order to meet users' requirements and to improve experimental circumstances, we decided to expand the inner space of TNRF-2. As the result of shielding calculation using ANISN code, it was confirmed that the shielding consisting of 300 mm thick steel, 85 mm thick PE and 25 mm thick BPE meet the requirement from the radiation protection guideline in JRR-3 ( $\leq 25 \mu\text{Sv/h}$ ). The inner space of TNRF-2 was expanded to 980 mm wide, 2000 mm long and 1930 mm tall as shown in Fig. 1. After the expansion work, the shielding measurement was conducted and the highest dose equivalent rate of  $14 \mu\text{Sv/h}$  was obtained.

We introduced a state of the art fuel cell control and testing infrastructure to TNRF. Figure 2 shows the schematic diagram of TNRF fuel cell infrastructure. Available for general use are a fuel cell test stand, an electronic load device, a humidification system, a hydrogen supply system, as well as supplies of other gases, hydrogen detectors and alarm, interlock system and so on. The fuel cell test stand is the most important component and allows users to control the humidity, pressure, flow rate, temperature and gas composition of the fuel gases entering the fuel cell. We selected a storage-alloy-type hydrogen tank for safety reason.

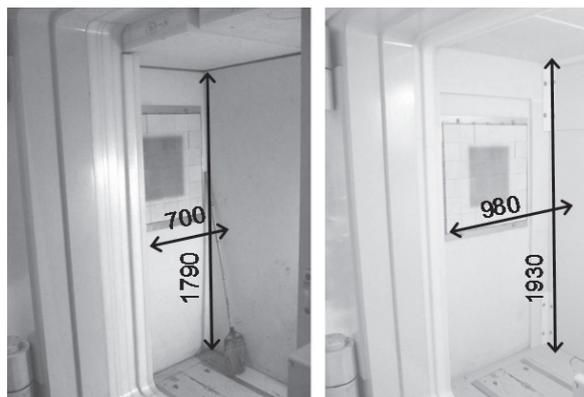


Figure 1: Inside view of TNRF-2 from the shielding door opening. Left side photograph was taken before the expansion work and right one after the work.

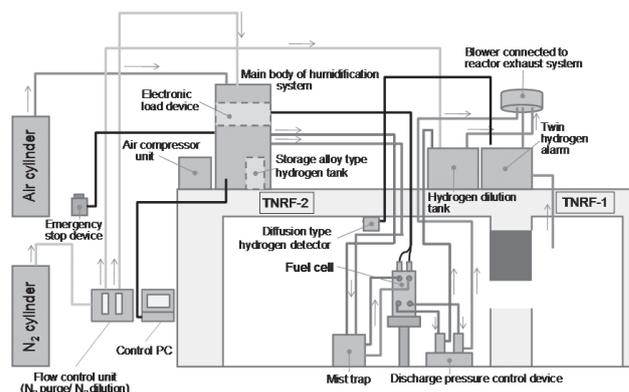


Figure 2: Schematic diagram of TNRF fuel cell infrastructure.

2-3

**Three-Dimensional Observation of Water Distribution in PEFC by Neutron CT**

N. Takenaka, H. Asano, H. Murakawa, K. Sugimoto, R. Yasuda<sup>1</sup> and M. Matsubayashi<sup>1</sup>

*Department of Mechanical Engineering, Kobe University, Rokkodai, Kobe 657-8501*

<sup>1</sup>*Quantum Beam Science Directorate, JAEA, Tokai, Ibaraki 319-1195*

A polymer electrolyte fuel cell (PEFC) consists of a membrane electrode assembly (MEA), gas diffusion layers (GDL), hydrogen and oxygen supply channels. At the anode, protons and electrons are generated, while at the cathode the protons and electrons combine to form water. The condensed water may affect on the fuel cell performances. In order to clarify the water effects on the PEFC, neutron radiography is a powerful tool for visualizing the in-situ PEFC, and we have tried for measuring the water transport phenomena by using neutron radiography systems.<sup>1-3)</sup> In this study, three-dimensional observation of water distribution in the PEFC by neutron computed tomography (CT) was carried out.

In order to observe the detail water distributions around the MEA and the GDL, a micro-CT PEFC had been developed. Figure 1 shows the visualized PEFC. The MEA and the GDL are sandwiched between air and hydrogen gas channels. Size of the gas channel is 1 mm-width and 0.5 mm-depth. Under the operation, the PEFC was kept at room temperature, hydrogen was supplied at 20 cc/min, air was supplied at 30 cc/min and current density was set at 245 mA/cm<sup>2</sup>. Pictures were taken by a cooled CCD camera (PIXIS 1024, Princeton Instruments) with resolution of 1024×1024 pixels and grey scale of 16 bit. A picture was taken every 2.25 degree. The exposure time was set at 15 sec. A CT was carried out using the 80 pictures which correspond to 180 degree.

Figure 2 shows the CT reconstructed images at middle height of the PEFC. The existence of the O-ring is clearly seen before the PEFC operation. After the operation, water was generated in the PEFC. As a result, water is observed in the channel. Furthermore, image processing for obtaining the water distribution was carried out. It can be seen that

the water exist both in the channel and O-ring. Existence of water in the PEFC could be confirmed three-dimensionally by using the neutron CT. In this study, the spatial resolution of 50 μm was achieved.

Three-dimensional water distribution was obtained by using neutron radiography, and existence of water in the PEFC could be confirmed. Although water existed around O-ring, it was possible to detect the water position in the PEFC. The spatial resolution of 50 μm was achieved.

**Acknowledgement**

This research acknowledges NEDO to financial support.

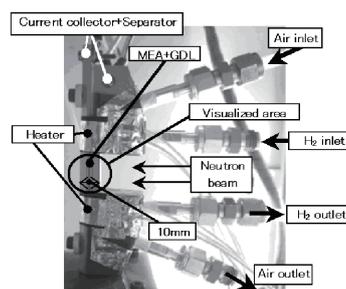


Figure 1: Visualized Small-sized PEFC for CT.

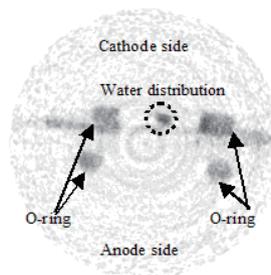


Figure 2: CT reconstructed images.

**References**

- 1) T. Ueda, et al., J. Power and Energy Systems, Vol.2, No.3, pp.997-1008 (2008).
- 2) I. Sakata, et al., Nucl. Instr. and Meth. A 605, 131-133 (2009).
- 3) H. Murakawa, et al., Nucl. Instr. and Meth. A 605, 127-130 (2009).

2-4

中性子ラジオグラフィによるエネルギー機器内熱流動現象の可視化・計測の高度化

Development of Visualization and Measurement Method using Neutron Radiography for Thermal Hydraulics Phenomena in Energy Equipment

神戸大学大学院工学研究科機械工学専攻：竹中信幸，浅野等，村川英樹，杉本勝美  
 東京都市大学工学部原子力安全工学科：持木幸一

1. はじめに

エネルギー変換機器，エネルギー輸送機器，そして電子機器冷却機器では，機器内部の熱流動現象が機器性能に及ぼす影響が大きく，性能改善には流動状況の把握が必要である．特に，流体が相変化を伴う場合など気液二相流として流動する場合には，熱流動特性は流動様式に強く依存し，その流動様式は流路形状に強く依存するため，実機での流動挙動の可視化が必要とされる．一般に，熱移動を伴うエネルギー機器は金属容器で構成され，複雑な構造を有していることから，その形状や熱移動条件を維持して，流路壁を可視部材で置換し可視化することは困難である．X線での可視化を考える場合，X線は金属での減衰が大きく，それに対し水や冷媒での減衰が小さいことから，やはり困難である．

熱中性子線は，多くの金属をよく透過する一方，水や水素原子を含む流体，そして特定の元素によく減衰する特性を有することから，金属内の流体の可視化に適している．本研究では，エネルギー機器内，特に実用機器内の流動現象の可視化・計測をもとに機器性能に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする．実験は，JRR-3 実時間熱中性子ラジオグラフィシステムにおいて行われた．

ここでは，

- a. 小型レシプロエンジン内潤滑オイルの挙動
  - b. プレート熱交換器内冷媒挙動
  - c. 曲りを有するヒートパイプ内冷媒挙動
- に対する研究成果を報告する．

2. 小型レシプロエンジン内潤滑オイルの挙動

2.1 背景と目的

実時間中性子ラジオグラフィでは試験体で減衰した中性子線を検出部で可視光に変換し，その

像をカメラで撮影するが，計測でのダイナミックレンジは，試験体の構造とともに検出器のゲインに依存する．中性子イメージインテンシファイア（以下，中性子 I.I.とする）が開発され，中性子強度から可視画像輝度への高いゲインでの変換が可能となったことから，撮像システムの性能評価を兼ねて透過厚さが厚く複雑な構造を有する4ストロークエンジンの可視化を行った．回転するエンジンを動画観察し，内部機構の動きと潤滑油の挙動を明らかにすることを目的とする．

2.2 実験装置

使用したエンジンの外観を Fig.1 に示す．25cc の4ストローク農業ポンプ用小型エンジンである．本体はアルミニウム製である．実験では燃料による運転ではなく，電気モータ駆動で回転させた．実験装置はターンテーブル上に設置し，ターンテーブルの回転で照射方向を設定した．エンジン内のオイルの循環は，ピストンの上下動による圧力変動が駆動力となり，パイプを通してエンジン下部からカムギヤボックスおよびクランクケースに供給される．ここでは，エンジン回転による潤滑油の循環の様子を可視化した．



Fig.1 Visualized engine.

JRR-3，熱中性子ラジオグラフィ装置，熱流体

エンジンの回転数は 300rpm から 1200rpm の範囲で設定した。中性子 I.I. とカラーCCD カメラで動画 (30 fps) が撮影された。カラーCCD カメラは東芝製であり、輝度階調は 8 bit, 画素数は 640×480 である。シャッタースピードは 1/500 second とした。

### 2.3 実験結果

エンジン内部にオイルが満たされていない時の可視化画像を Fig.2 に示す。アルミニウム製ボディーを透過し、内部の構造が可視化されている。ピストン、カムギア、クランクシャフト、吸排気バルブなどの内部の部品は中性子線の減衰が大きく、黒く可視化されている。動画においても回転に同期した部品の運動をはっきりと見え、吸気、圧縮、膨脹、排気の 4 行程を確認できた。

エンジン内部がオイルで満たされた時の可視化画像を Fig.3 に示す。Fig.2 で見えていたカムギアやクランクシャフトはオイルによって見えなくなり、カムギヤボックスやクランクケース内にオイルが満たされ黒く可視化されているのがわかる。オイルの挙動を鮮明にするため、オイルがある画像からオイルがない画像を差し引き (演算では割り算), オイルでの減衰を可視化した。画像処理はエンジンの動きに同期させ連続フレームに対し行ったが、ここでは 1 フレームを取り出し、Fig. 4 に示す。オイルのみが黒く可視化されているのがわかる。これよりエンジンの機構とエンジン回転時の各部品へのオイル供給の流れを鮮明に可視化することができた。

## 3. プレート熱交換器内冷媒挙動

### 3.1 研究背景

近年、省エネルギーとともに熱エネルギーの有効利用に対する要求の高まりから、熱交換器の高性能化が求められている。プレート熱交換器は単位容積当たりの伝熱面積が大きいことから熱交換器のコンパクト化、流体間の温度差の縮小に寄与できるが、複雑な流路形状であるため作動流体が気液二相流の場合には流動様式が伝熱特性に

強く影響を及ぼす。これまで、垂直面に配置された単流路に対する沸騰熱伝達特性を実験的に評価してきたが、熱通過率は冷媒が下降流となる方が上昇流の場合より 10%程度高くなった。通常、浮力により蒸気が排出されやすい上昇流のほうが伝熱性能は高いとされ、反対の傾向が得られた。これは、熱交換器内部の相分布の影響が大きいと考えられることから、上昇流での性能劣化の要因を明らかにするため、中性子ラジオグラフィでその流動挙動を可視化し、相分布および気液相対速度の指標となる平均ボイド率を計測した。

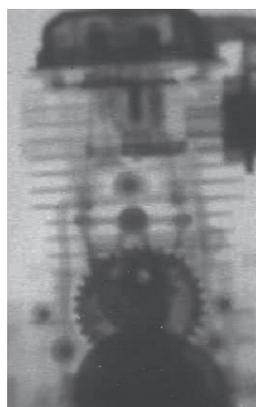


Fig.2 Visualized image without oil

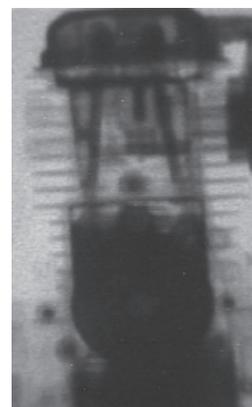


Fig.3 Visualized image with oil

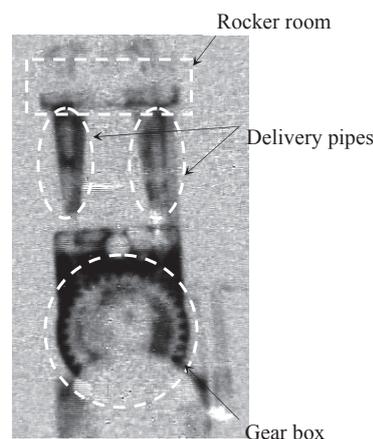


Fig.4 Visualized image of oil behavior via image processing.

### 3.2 実験装置および実験方法

試験部には SUS 製ブレージングプレート熱交換器 (日阪製作所 BX 型) を使用した。プレス加

工で波型の凹凸が形成された (Fig.5) 厚さ 0.5mm のプレートを 4 枚積層させ真空ロウ付けすることで 3 つの並行流路を形成した。隣接するプレートの溝のパターンは左傾斜と右傾斜で左右対称であり、積層されたプレート間には網目状の流路が形成される。プレート一枚あたりの伝熱面積  $A$  は  $0.0123 \text{ m}^2$ , 2 枚のプレート間 (単流路) の容積  $V$  は  $0.02 \text{ L}$  である。これより、単流路の平均水力等価直径は  $D = 4V/A = 3.36 \text{ mm}$  となる。

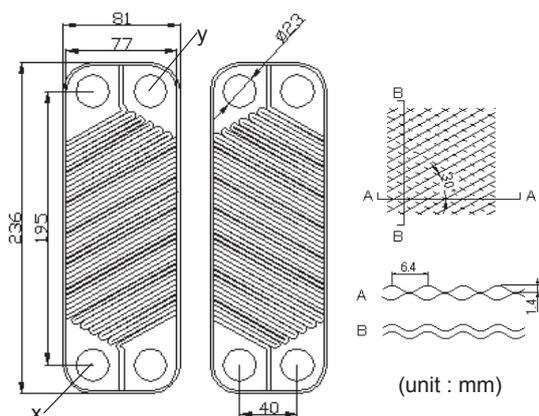


Fig.5 Tested plate configuration.

作動流体は HCFC-141b (化学式:  $\text{CH}_3\text{CFCl}_2$ , 沸点:  $27.9 \text{ }^\circ\text{C}$ ) を用いた。上昇流実験では図中 x から紙面に対して垂直方向に、下降流実験では図中 y から作動流体が供給された。作動流体を中央の流路に、その両側にはフロリナート FC-3283 (沸点:  $128^\circ\text{C}$ ) を対向流となるように供給して作動流体を加熱、沸騰させた。各流路の出入口には熱電対が設置され、フロリナートの出入口温度差、流量から熱交換量が算出された。また、フロン側では入口圧力、試験部差圧が計測された。

実験条件として、作動流体質量流量  $G_f$  を  $0.0052 \sim 0.026 \text{ kg/s}$  の範囲で設定し、入口条件をサブクール液 (入口サブクール度  $\Delta T_{\text{subin}} = 10 \text{ K}$ ), 飽和液 (入口熱力学的平衡クオリティ  $x_{\text{in}} = 0$ ), 湿り蒸気 ( $x_{\text{in}} = 0.01$ ) の 3 通りとした。

中性子線は試験部前面に照射し、透過像を撮影した。動画での撮影に加え、高空間分解 ( $200 \mu\text{m}/\text{pixel}$ ), 高輝度分解能 (16bit) での静止画計測

を行った。静止画計測では露光時間 4 秒とし、作動流体が流れていないときの画像、液単相流での画像との比較演算でボイド率分布を算出した。得られたボイド率は 4 秒間の時間平均に相当する。

### 3.3 実験結果

可視化画像から得た二次元ボイド率分布を Fig.6 に示す。ボイド率がグレースケールで示されている。画像中央に見える水平の影は試験部での中性子の散乱の影響を補正するために用いた中性子吸収体 (B<sub>4</sub>C) である。Fig.(i)が上昇流, Fig.(ii)が下降流の結果であり、それぞれ入口サブクール液 (Fig.(a)), 湿り蒸気 (Fig.(b)) に対して示されている。作動流体がサブクール液で流入する場合、試験部内部 (図中△印) で沸騰が開始し、ボイド率が上昇している様子が確認できる。下降流のほうが二相流になっていると考えられる領域が広く、これが上昇流より伝熱性能が高くなった要因と考えられる。一方、湿り蒸気で流入する場合、上昇流では、入口付近で気相が中央に多く分布し、上昇するにつれて横方向に分散する様子が動画画像から確認された。その結果、上昇流では流路拡大部 (網状の流路であり、個々の流路が拡大されるわけではない) で液が両端に多く流れる傾向があった。一方、下降流では、同じ流動条件であっても液相の強い偏流は見られず、流路全体に一樣に流れることが確認された。液単相に近い部分では熱伝達率が低く、上昇流の熱通過率を低下させる要因になったものと考えられる。

水平断面平均ボイド率を算出し、流れ方向にプロットした結果を Fig.7 に示す。横軸は上昇流、下降流それぞれの入口からの距離を表す。図中、いずれの場合も周期的な変動が見られるが、これは流路形状に起因するものであり、流路の節や両端の盲管部に液相が滞留しているためである。ボイド率の入口から出口に向けての勾配は下降流に比べ上昇流が大きい。つまり、上昇流では入口付近で液の偏流がありボイド率が低く、徐々に加速されボイド率が高くなるが、下降流では液が流路全体に流れる傾向があり、上昇流より全体に高

くなっていた。熱伝達が高い高ボイド率の蒸発域の面積が下降流の方が広がっていることが、熱通過率の差異の要因だと考えられる。

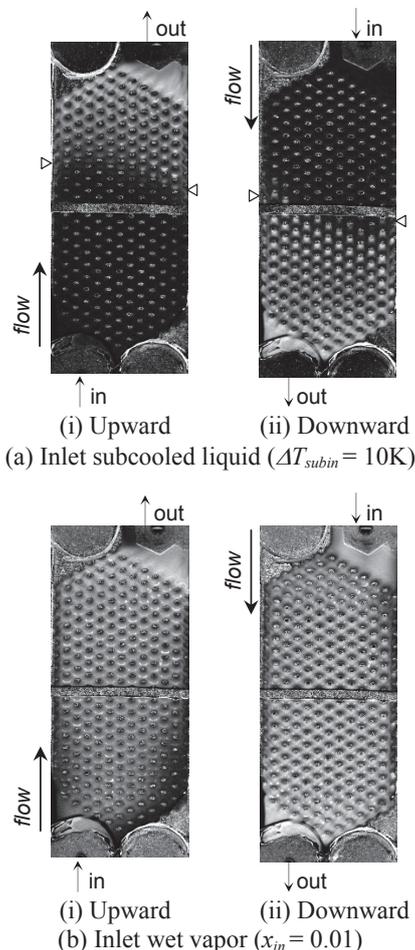


Fig.6 Two-dimensional void fraction distribution of boiling flow measured by neutron radiography (Mass flow rate;  $G_f = 0.026\text{kg/s}$ ).

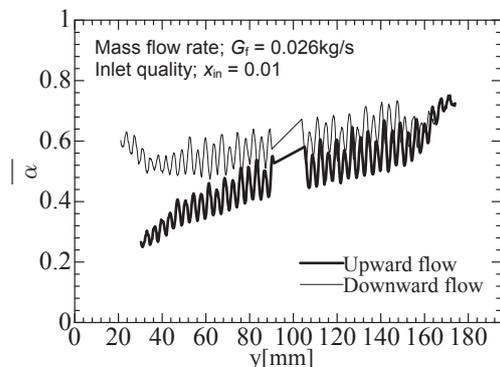


Fig.7 Flow direction distribution of cross-sectional average void fraction.

#### 4. 曲りを有する可変コンダクタンスヒートパイプ内冷媒挙動

##### 4.1 研究背景

可変コンダクタンスヒートパイプ (VCHP) は不凝縮性ガスの封入で蒸発温度を受動的に所定の温度範囲内に維持することが可能な冷却デバイスである。凝縮部に不凝縮性ガスを維持するため凝縮部は垂直配置とし、蒸発部より上部に配置する必要があるため、冷却面の配置によっては蒸発部と凝縮部の間に曲がり部を設けることがある。この場合、機器性能が設置姿勢の影響を受けるとともに施工の方法で初期不良を起こすことが経験的に知られている。その対策として、ベンド部に薄板を挿入することが試され、効果を上げているがその理由が解明されているわけではない。

中性子ラジオグラフィによる冷媒流動の可視化結果をもとに性能低下の要因を解明することを目的とする。

##### 4.2 実験装置及び実験方法

可視化実験で使用した VCHP 形状を Fig.8 に示す。管は銅製、内径 5.4 mm の溝付き管で、蒸発部を水平、凝縮部を垂直とし、中間断熱部で 90° 曲げられている。作動流体には水を用い、不凝縮性ガスとして窒素ガスが封入された。蒸発部には上面からカートリッジヒータを用いてアルミニウム製ブロックを介して加熱され、凝縮部にはアルミニウムフィンが取り付けられ、室温空気との熱交換で冷却された。蒸発器への液の還流促進のため Fig.8 中の位置に挿入された内挿板の有無、設置姿勢の影響が評価された。蒸発部下部と屈曲部の外壁温、空気温度が熱電対で計測された。

蒸発部が水平となる状態を標準姿勢  $\theta = 0^\circ$  とし、この状態で加熱量を 20 W から 33W まで変化させた実験、姿勢の影響を見るため紙面に垂直な軸を中心に加熱量 20W で角度を  $-30^\circ \sim 30^\circ$  に姿勢を変化させた実験を行った。また、液を一度凝縮部に移動させるために姿勢を倒立状態( $135^\circ$ )まで変化させ、液を凝縮部へ移動させた後に標準姿勢

に戻した場合の起動特性を観察した。可視化像は EB-CCD カメラで 30 fps で撮影した。

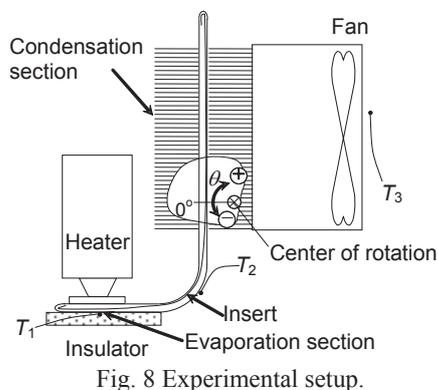


Fig. 8 Experimental setup.

4.3 実験結果

(a) 標準姿勢での動作 試験部 C の標準姿勢 ( $\theta = 0^\circ$ ) で、加熱量を 20W 一定とした場合の加熱開始からの各部温度変化を Fig.9 に示す。加熱開始後蒸発部、屈曲部の温度が上昇し約 150 秒後には温度がほぼ定常となった。挿入板と蒸発部下部内壁の間に液が保持されている様子、屈曲部では液塊が蒸気流によって振動している様子が映像からはっきりと観察された (Fig.10(a))。定常状態で得られた平均温度を試験部別に Fig.11 に示す。この図から試験部 A, C, D はいずれも蒸発部と屈曲部の温度差がなく、正常に動作していることがわかる。しかし、充填量が少ない試験部 B については蒸発部の温度が高く、ドライアウトに至っているものと考えられる。可視化画像 (Fig.10(b)) から、液は挿入板と屈曲部内側内壁の間に保持されており、蒸発部へ供給されていないことが確認された。

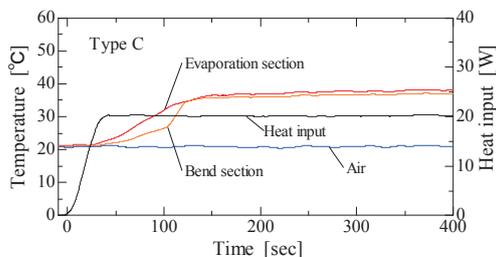


Fig. 9 Change in temperature on start-up.

Table 1 Specification of VCHP.

Type	filling amount of refrigerant	
A	0.39 g / 6.98vol%	w/o insert
B	0.25 g / 4.47vol%	with insert
C	0.50 g / 8.94vol%	
D	0.98 g / 17.53vol%	

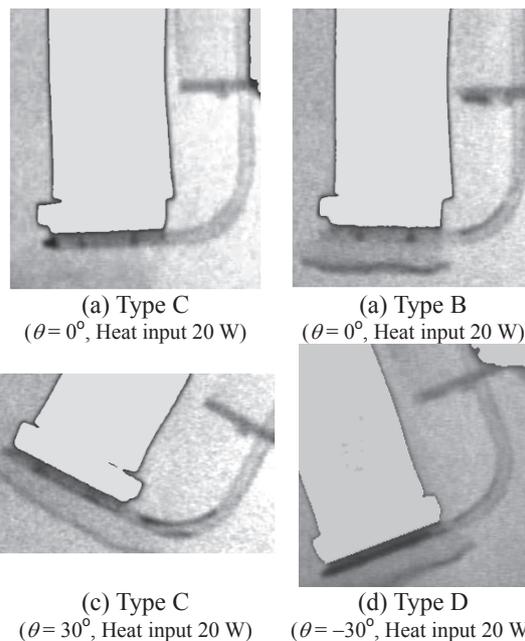


Fig. 10 Refrigerant behavior in steady condition.

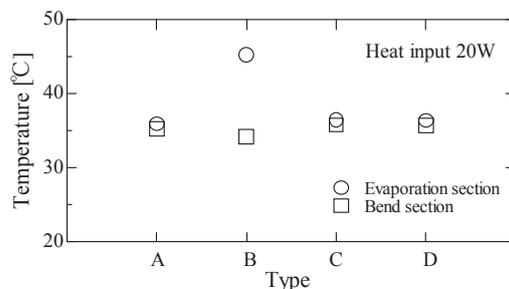


Fig. 11 Average temperature in steady condition.

(b) 姿勢変化による動作 姿勢の影響をみるため、加熱量一定のもと試験部を  $\theta = 0^\circ$  から  $30^\circ$ ,  $0^\circ$  から  $-30^\circ$  に  $5^\circ$  ずつ変化させた。試験部 C の場合、蒸発部が屈曲部より上になる  $\theta = 30^\circ$  では、前項 (Fig.10(b)) で示した液塊が静止したが (Fig.10(c)),  $\theta = 0^\circ$  の場合と同等の熱輸送性能が得られた。しかし、充填量が多い試験部 D では、蒸発部が屈曲部より下になる  $\theta = -30^\circ$  において蒸発

部が液で満たされてしまい (Fig.10(d)), 蒸発部壁温が 50°C以上に達した。沸騰開始過熱度が高く, 加熱面で沸騰しなかったためである。また, 蒸発が抑えられると, 系圧力の低下, 不凝縮性ガスの膨張につながり, 凝縮部性能を低下させてしまう。蒸発部にたまった液面での蒸発で熱輸送量がバランスすると, 加熱面での沸騰は期待できず壁温低下は見込めない。挿入板がない試験部 A でも全ての姿勢で正常動作が確認された。

(c) 加熱量の影響 標準姿勢 ( $\theta = 0^\circ$ ) で加熱量を 20W から 33W まで段階的に増大させる実験を行ったが, 試験部 A, C, D いずれの場合も, 蒸発部温度はほとんど変化せず正常に動作することが確認された。

(d) 液の初期位置の影響 液の初期位置の影響を調べるため装置全体を  $130^\circ$  回転させ, 液を凝縮部へ送り, その後, 標準姿勢に戻し加熱 (20W) を開始した。挿入板のない試験部 A では屈曲部に液プラグが形成されたため (Fig.12(a)), 蒸発部への液の還流が不十分となり蒸発部の温度上昇を招いた。一方, 挿入板がある試験部 C, D では液プラグが挿入板で崩壊し, 液が挿入板を伝って蒸発部へ還流したため (Fig.12(b)に試験部 C での可視化結果を示す) 正常動作が得られた。

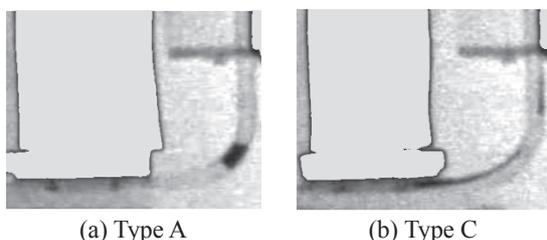


Fig.12 Refrigerant behavior after return from inverted position. ( $\theta = 0^\circ$ , Heat input 20 W)

#### 5. まとめと今後の方針

実用機器内流体挙動の可視化・計測とそれに基づく流体挙動の機器性能への影響評価を目的とし, 小型4サイクルガソリンエンジン, プレート

熱交換器, 可変コンダクタンスヒートパイプを可視化した。得られた結果を以下にまとめる。

(a) 中性子イメージインテンシファイアの導入により, 回転するエンジン内のオイル挙動を鮮明に可視化することができた。

(b) プレート熱交換器内冷媒挙動の可視化結果から, 沸騰熱伝達性能への流動方向 (垂直上昇/下降) の影響が存在する要因が明らかとされた。垂直上昇流の方が, 性能が高いという通常の円管内流れの考えが, プレート熱交換器には通用しないこと示すものであり, 意義は大きい。

(c) 可変コンダクタンスヒートパイプ内冷媒挙動の可視化結果から, ヒートパイプ動作不具合の要因が明らかとされた。また, 不具合の改善策としてヒートパイプ内に挿入された内挿板が設計者の意図通りの効果を発揮していることが確認された。

今後, 同様の機器での研究を継続するとともに, 新たな機器への適用を検討している。可視化計測で得られた成果を, 機器内二相流のモデリング (流動様式やボイド率特性) に反映させる。

#### 6. 謝辞

実験用プレート熱交換器は日阪製作所より, 可変コンダクタンスヒートパイプは三菱電機より提供されたことを記し, ここに感謝する。

#### 7. 成果の公表

平成 19 年度から 21 年度の研究で得られた成果をもとに, 学術雑誌, 国際会議で公表された論文を以下に示す。

H. Asano, T. Nakajima, N. Takenaka, “Visualization and Measurement of Hygroscopic Water Distribution in a Unit Cell of Silica-Gel Adsorber by Neutron Radiography”, Journal of Chemical Engineering of Japan, 40(13), pp.1292-1297, (2007).

N. Takenaka, K. Sugimoto, H. Kawami, T. Yoshida, “Visualization of Two-Phase Flow Phenomena in a Self-Vibration Heat Pipe by Neutron Radiography”, Proc. of the 18th International Symposium on Transport Phenomena, (2007).

浅野等, 竹中信幸, “実用プレート熱交換器内空気-水二相流の流動特性に関する研究 -単流路内流動特性と多流路分岐-”, 日本冷凍空調学会論文集, 24(4), pp.87-98, (2007).

N. Takenaka, H. Asano, “Applications of Neutron Radiography to Two-Phase Flow in Industrial Machines”, *Multiphase Science and Technology*, 19(3), pp.287-303, (2007).

T. Yoshida, H. Kawami, K. Sugimoto, N. Takenaka, Y. Saito, M. Matsubayashi, “Visualization of a Self-Vibration Heat Pipe by Neutron Radiography”, *Neutron Radiography* (8), pp.509-516, (2008).

T. Baba, S. Harada, H. Asano, K. Sugimoto, N. Takenaka, K. Mochiki, "Nondestructive Inspection for Boiling Flow in Plate Heat Exchanger by Neutron Radiography", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research-A*, 605, pp.142-145, (2009).

K. Sugimoto, Y. Kamata, T. Yoshida, H. Asano, H. Murakawa, N. Takenaka, K. Mochiki, "Flow Visualization of Refrigerant in a Self-Vibration Heat Pipe by Neutron Radiography", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research-A*, 605, pp.200-203, (2009).

M. Nakamura, K. Sugimoto, H. Asano, H. Murakawa, N. Takenaka, K. Mochiki, "Visualization of Oil Behavior in a Small 4-cycle Engine by Electrical Motoring by Neutron Radiography", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research-A*, 605, pp.204-207, (2009).

K. Sugimoto, H. Murakawa, Y. Kamata, T. Yoshida, H. Asano, N. Takenaka, and K. Mochiki, “Flow visualization of refrigerant behaviors in a self-vibration heat pipe”, *Proc. of 7th Int. Conf. on Multiphase Flow*, Tampa, USA., #3.3.4, (2010).

杉本勝美, 村川英樹, 吉田壮寿, 鎌田洋平, 浅野等, 竹中信幸, 持木幸一, “自励振動型ヒートパイプ内の熱流動現象に関する研究 (中性子ラジオグラフィによる冷媒挙動の可視化)”, *日本機械学会論文集 (B 編)*, 76(766), pp.975-982(2010).

K. Sugimoto, H. Asano, H. Murakawa, N. Takenaka, T. Nagayasu and S. Ipposhi, “Evaluation of Thin Plate Insert Effect in a Variable Conductance Heat Pipe by Neutron Radiography”, *9th World Conference on Neutron Radiography*, Kwa-Maritane, South Africa, (2010).

2-5

中性子イメージ・インテンシファイアのための高性能撮像システムの開発  
 Development of High Performance Imaging System for Neutron Image Intensifier

持木幸一、和田泰明、岡崎道彦、大塚裕介

K. Mochiki, Y. Wada, M. Okazaki and Y. Otsuka

東京都市大学 Tokyo City University

1. はじめに

平成 16 年度から 17 年度にかけて 2 年間で行った中性子イメージ・インテンシファイア (I I) の性能試験は極めて良好な結果が得られた。この成果をふまえ、平成 18 年度と 19 年度の 2 年間にわたって T N R F 2 における動画撮像用の撮像系の整備を行い、高速 C T、ひいてはダイナミック C T 用の撮像システムの開発を行った。そして、引き続き平成 20 年度と 21 年度の 2 年間で、さらに高性能化を目指して種々の開発を行ったので報告する。

2. 中性子 I I を用いた中性子ダイナミック C T

実験で使用したダイナミック C T システムを図 1 に示す。被検体を通過した中性子線は中性子 I.I. で可視光に変換されカメラで撮影される。C T では 180 度分の透過像が必要となるため、ターンテーブルで被検体を 180 度回転させる。中性子 I.I. は高い中性子検出効率を持ち、視野は 9,6,4.5 インチ径で可変である。図 2 に中性子 I.I. の外観を示す。

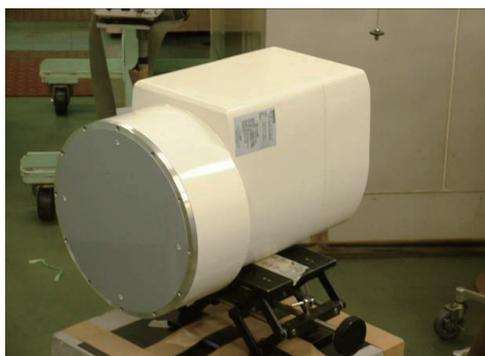


図 2: 中性子 I.I. の外観

燃料電池のダイナミック C T では結露水の発生条件や挙動を短い間隔で連続的に観察する必要があるため、1 秒でターンテーブルを半回転させ、なおかつ 180 枚以上の透過像を撮影する必要がある。そこで、高速撮影カメラには Basler A-504K CMOS カメラを用いた。このカメラは 8bit

1280x1024 ピクセルの解像度を持ち、最大 500fps での撮影が可能である。さらに、このカメラから転送されるデータ量は 200fps で約 240MB、500fps で約 625MB にもなるため、高性能 PC ではデータ取得ボードとして National Instruments 社の NI PCI-1429 を用いた。このボードは最大で 680MB のデータを取得可能であり、カメラからのデータ転送量を満たすものとなって

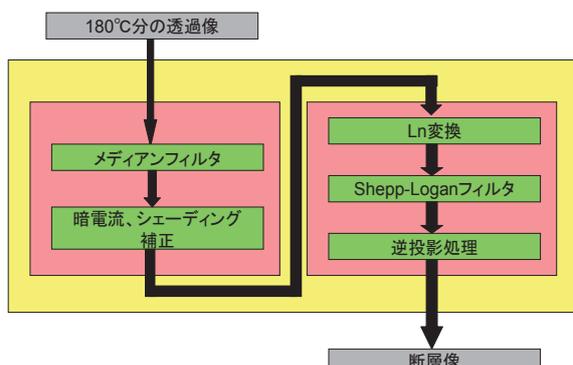


図 3: C T 処理

いる。C T 処理の流れを図 3 に示す。C T 処理はノイズ除去などを行う前処理と、断層像を得るための再構成処理がある。メディアンフィルタはノイズを除去するための一般的なデジタルフィルタである。被検体に中性子をあてないで撮影を行なった際、イメージセンサ固有の暗電流ノイズパターンが得られる。これは露光時間に依存するため、透過像を取得する際と同じ露光時間で暗電流ノイズパターンを撮影し、透過像との差分補正処理を行う。被検体を置かずに中性子を照射して撮影を行った際に得られる画像には中性子 I.I. による感度ムラが見られるため、これを補正するために行うのがシェーディング補正である。前処理後の ln 変換では入射放射線強度/透過放射線強度の対数をとることで投影データを得る。得られた投影データに対し C T 処理に特化したフィルタである Shepp-Logan フィルタ補正を行い、再構成画像におけるボケの低減とエッジの強調を行う。フィル

タ補正を行ったデータと逆投影の際の補間係数を掛け合わせ、それを 180℃分行って断層像を得る処理が逆投影処理である。この一連の処理を被検体の上から下まで行い積み重ねることで3次元像を得ることが出来る。

高速撮影カメラを用いることでダイナミック CTを行うが、カメラのフレームレートがあがるにつれ透過像1枚あたりの中性子量が少なくなり、再構成した3次元像の画質も悪くなる。カメラのフレームレートを200fpsとした際の水挙動の評価実験を行った。表1に2種類の高速 CMOS カメラを用いた際の実験条件を示す。30万画素の CMOS カメラで燃料電池を撮影した実験では、少しずつ水を入れながら透過像400枚を1セットとして連続で16セット取得した。また、空の状態の燃料電池の透過像も1セット取得しておき、水の入ったデータとの差分をとることで水のみ透過像を作成する。16セットすべてにおいて差分の透過像を作成してCT再構成処理を行い3次元像を形成した。そのうち3セットを3次元表示したものを図5に示す。3次元像作成にはVGStudio MAX1.3を使用した。図4からも確認できるとおり、水部分の変化が観察できていることが確認できる。しかし、この実験条件では解像度、撮影時間など求められるダイナミック CTの要求を満たしていない。

130万画素の CMOS カメラで砂時計を撮影した実験では、撮影時間が1秒のためダイナミック CT本来の条件に近いものとなっている。この条件で透過像データを200枚1セットとして30セット取得して内部の砂の量に変化していく様子が確認できるかを検証した。A-504Kはシャッター速度を上げると横縞状のノイズが目立つようになった。これは透過像1枚あたりの光量が減ったため、カメラ特性によるノイズが相対的に増加したためと考えられる。このノイズに対し新たなフィルターを施して砂時計の3次元像形成した。図5にその3次元像における砂の量の変化を示す。

### 3. 立体透視システムの

ラジオグラフィで得られる透過像は2次元画像になり、物体内部を構成する要素の相対的な前後関係を示す奥行き方向の情報は消失してしまう。奥行き方向の情報が必要な場合にはCT撮像法があるが、多くの透過像を取得し、大量の計算を行う必要がある。そこで、短時間に必要な透過像を取得し、並列に再構成処理を実施する実時間ダイナミック CTシステムを開発中である。

人間が立体感を感じる生理的要因に、両眼視差、

輻輳、焦点調節、運動視差等がある。これらの要因のうち奥行きを認識する最も重要な要因となっているのが両眼視差である。図6に示すように、人間は左右の眼で異なった位置から対象物を観測するため、その見え方には微妙な角度差が生じている。この角度差を視差と呼び、この視差の異なった画像を脳内で融合する機能によって物体を立体として認識している。この認識機能を用いて立体透視を行う。

装置は日本原子力研究開発機構の研究用原子炉 JRR-3Mにおいて、中性子イメージインテンシファイア (I.I.) を用いることを想定している。X線を用いた立体視では、線源とカメラを2対使用する例があるが、原子炉と高価な中性子 I.I. を使用する場合は1対で行う必要がある。そこで、図7に示すように、被検体を回転させることで視差の異なる画像を取得するシステムを考案した。このシステムでは、視差の異なる2つの映像信号を得るために、画像処理装置を製作し、現在のカメラからの出力画像と画像処理により遅延してきた回転角の異なる透過画像を右目用と左目用として作成した。これらの2つのビデオ信号は、ひとつのシルバースクリーン上に2台のプロジェクタを用いて投射される。2台のプロジェクタには、互いに透過軸が垂直となっている偏光板を設置し、そしてスクリーン上に投射された映像を偏光メガネで見ることにより立体透視を行う。なお、回転テーブルはPCで速度を制御することができ、また速度に応じて最適な視差を持った画像を選択することが出来る。

### 4. まとめ

ダイナミック CTは燃料電池内の水の可視化実験に使用できるものが開発できた。また、立体透視でも、動きのある現象の立体視が可能であることが、実証できている。さらに、実用化を目指し、研究を進めて行く予定である。

### 参考文献

- 1) 持木幸一、日塔光一 「中性子カラーイメージインテンシファイア」 応用物理, Vol.75, No.11, pp.1349-1353 (2006).
- 2) 岡崎道彦、和田泰明、持木幸一「中性子イメージ・インテンシファイアを用いた中性子CT」非破壊検査協会 平成19年秋季大会講演概要集 pp327-330 (2007).

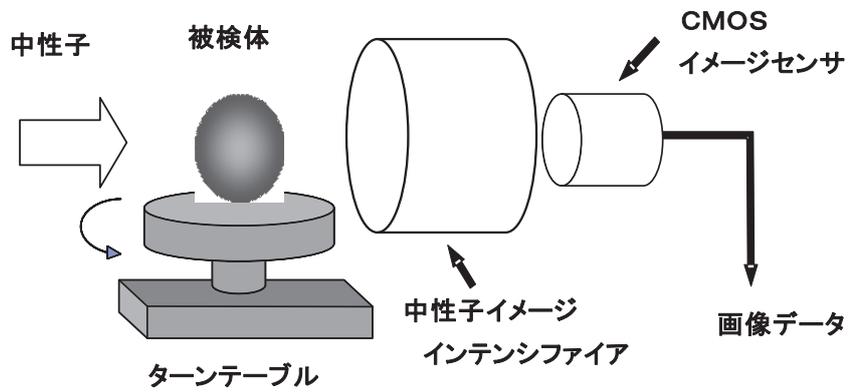


図1 CT用中性子透過像撮影システムの構成図

表 1:ダイナミック CT 実験条件

カメラ	撮像装置	解像度、bit 数	fps	撮影枚数	撮像時間	視野	被検体
PRIX 社製 CMOS SV642M	中性子 I.I.	640x480 8bit	200	400	2.0sec	9inch	燃料電池
Basler 社製 CMOS A-504K		1280x1024 8bit		200	1.0sec	6inch	砂時計

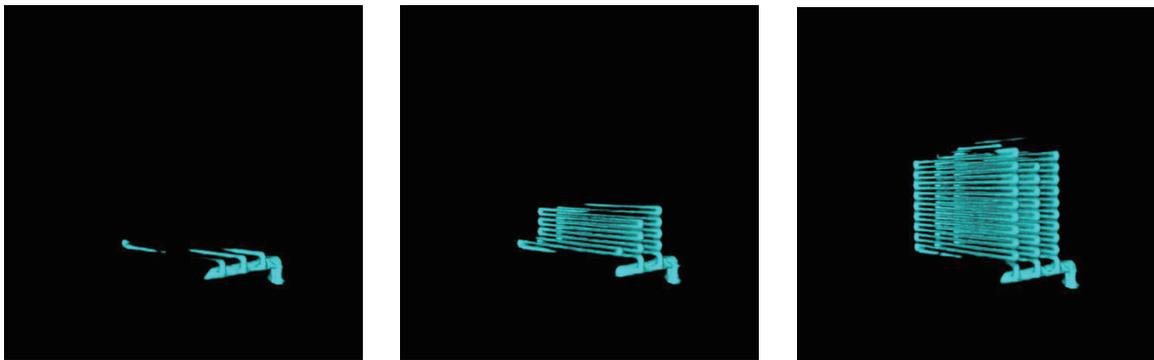


図4 燃料電池のダイナミックCTの処理結果

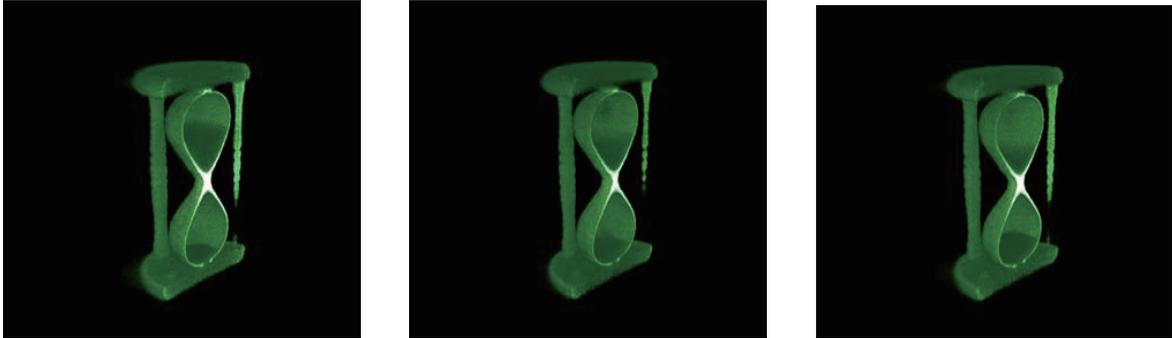


図5 砂時計のダイナミックCTの処理結果

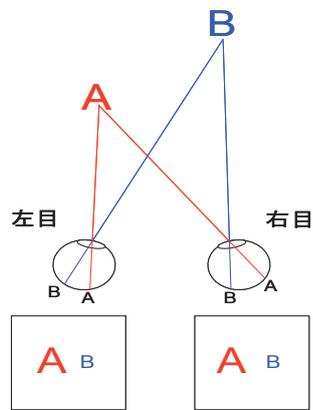


図6 立体視の原理

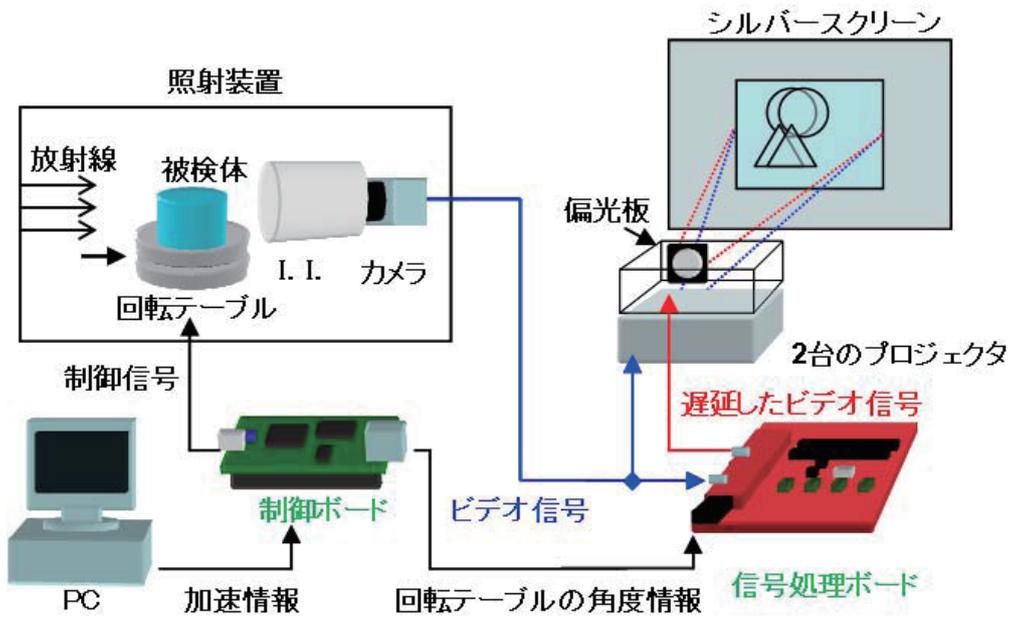


図7 立体透視システム

### 3. 即発ガンマ線分析

### 3. Prompt Gamma-ray Analyses

This is a blank page.

3-1

## A Study on Improving the Linearity of Flash ADCs Using Neutron-capture Prompt Gamma Rays

K. Furutaka, A. Kimura

*Nuclear Science and Engineering Directorate, JAEA, Tokai, Ibaraki 319-1195*

In neutron-capture reactions, a lot of gamma rays are emitted; in the capture reaction by a medium-heavy nuclide, literally thousands of gamma-ray peaks are observed in the obtained spectra. Therefore, to observe each of the gamma-ray peaks with good statistical accuracy, one needs to use a high-performance data acquisition (DAQ) system to process and store the data.

With the recent advances in Flash-ADC technology, one can build a high-speed DAQ system in which analog as well as digital signal processing components are integrated in a relatively small volume, and we are also developing one for multiple gamma-ray detection in neutron capture reactions<sup>1-3</sup>).

There is a wellknown drawback in Flash-ADC; its poor linearity<sup>4</sup>). To determine energies of the gamma rays with sufficient accuracy and reliability, one has to improve the linearity; otherwise, one can not identify gamma ray peaks with confidence.

As the first step of the improvement, the authors have measured widths of each code in their DAQ system by digitizing signals which were produced with a digital pulse generator and which has a monotonically decreasing shape, and recording the number of appearances of all the codes (histograms). From the observed histograms of the codes, relative widths of the codes were deduced. In the histograms, many periodical spikes were observed differential nonlinearity (DNL) of which amounted to as large as -0.3 and widths are  $\sim 1$  least significant bit (LSB). Moreover, large dips were also observed; their DNL is smaller ( $\sim 0.1$ ) but the widths are as large as 30 codes.

Integrated values of the observed code widths, which we call 'fractional codes', are thought to represent heights of the digitized signals more accurately than the origi-

nal codes, and we can use them to deduce the heights of the input pulses. To see whether the pulse-height spectra obtained with the 'fractional codes' are improved in linearity, we have measured gamma rays emitted in  $^{14}\text{N}(n,\gamma)$  reactions and compared to those obtained with the original codes. Detailed data analysis is now underway.

### References

- 1) A. Kimura, M. Koizumi, Y. Toh, A. Osa, M. Oshima, J. Goto, Y. Arai, M. Sagara, S. Iri, H. Kobayashi, Y. Suzuki, "High Density and High Cost Performance Data Acquisition System for Multiple Gamma-ray Detection", IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record NSS'04, 2004, 3, 1489-1493.
- 2) A. Kimura, Y. Toh, M. Koizumi, K. Furutaka, T. Kin, M. Oshima, "Improvement of a high speed and high density data acquisition system for multiple gamma-ray detection", IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record NSS'07, 2007, 1, 474-477.
- 3) A. Kimura, Y. Toh, M. Koizumi, K. Furutaka, T. Kin, M. Oshima, "Performance of a High Speed and High Density Data Acquisition System for Multiple Gamma-ray Detection", IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record NSS'08, 2008, 2107-2111.
- 4) Glenn F. Knoll, "Radiation Detection and Measurement (3rd ed.)", John Wiley & Sons, Inc. (New York), 1999, pp. 652.
- 5) K. Furutaka, A. Kimura, M. Koizumi, Y. Toh, T. Kin, S. Nakamura, M. Oshima, "A Simple Method to Measure and Improve Linearity of Flash ADCs Used in Integrated VME ADC Modules", IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record NSS'09, 2009, 2229-2233.

3-2

**Development of a New Method to Identify Nuclear Levels on Neutron Capture Reactions**

T. Kin, K. Hara, M. Oshima

*Japan Atomic Energy Agency, Nuclear Science and Engineering Directorate,  
2-4 Shirane, Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 311-1195, Japan*

Sum of partial cross sections of ground-state transitions (gamma rays emitted from excited states to a ground state) is considered to be an effective method for measurements of thermal neutron capture cross sections of minor actinides and long-lived fission products<sup>1,2)</sup> and we have a plan to adopt it also to the measurements in the resonance region<sup>2)</sup>. To apply this method, identification of ground state transitions is important. However, information of ground-state transitions is insufficient in many cases. We are, therefore, developing a new method to identify nuclear levels on neutron capture reactions with “STELLA,” the spectrometer at a cold neutron beam line (C2-3-2).

There have been several methods for identifying nuclear levels after neutron capture reactions including the “two-step analysis”<sup>3)</sup>. We are also developing a method to analyze data which can find candidates of levels in a

short analysis time without complicated human manipulations. It is named “TELLA-2(Total Energy Leading nuclear Level Analysis in 2-dimensional matrix)”. We measured prompt gamma rays from <sup>35</sup>Cl(n,γ)<sup>36</sup>Cl and the data was used to develop and test the method, TELLA-2.

The data obtained were now analyzing for the development of the method. Figure 1 shows one of the spectra obtained.

**References**

- 1) K. Furutaka, et al. :“J. of Nucl. Sci. and Tech.”, 41, 11, pp. 1033 (2004).
- 2) M. Oshima, et al. :“Proc. of ND2007”, pp. 603(2008).
- 3) Valery A. Bondarenko, et al. :“FIZIKA B”11, 4, pp. 201

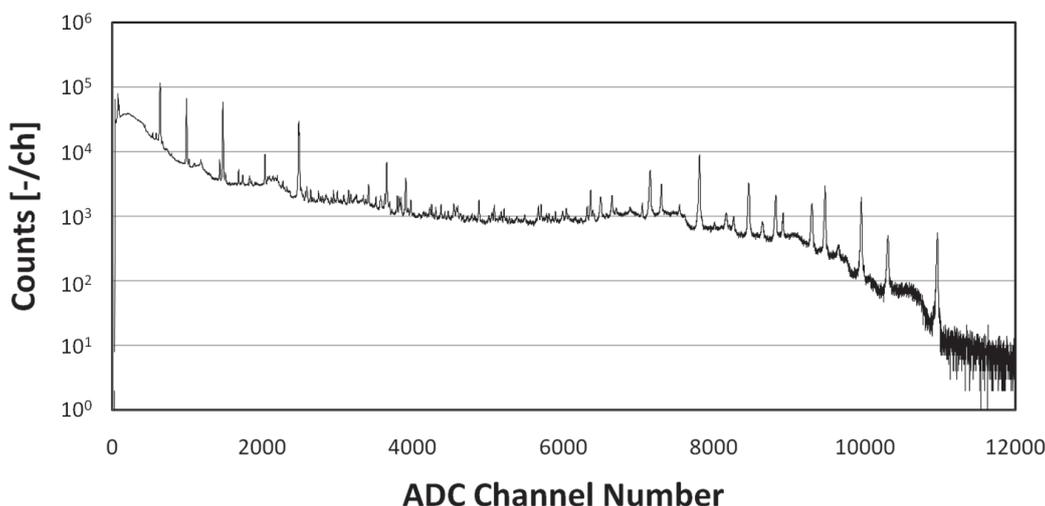


Figure 1: An example of the gamma-ray spectrum obtained through the experiment. Almost all peaks on this figure were emitted after neutron capture of <sup>35</sup>Cl.

---

原子炉：JRR-3    装置：MPGA(C2-3-2)    分野：即発 線分析実験（その他）

### Neutron Flux Correction for Standard Rice Sample Measurement in MPGA

Y. Toh, Y. Murakami<sup>1</sup>, M. Oshima and M. Koizumi

*Nuclear Science and Energy Directorate, Japan Atomic Energy Agency, Ibaraki 319-1195*

<sup>1</sup>*Research Institute of Nuclear Engineering, Fukui University, Fukui, Fukui 910-8507*

It has been well known that cadmium exposure produces negative health effects on human beings. Since Japan is located in the volcano zone, the Cd concentration in soil tends to be high, and the area of high Cd concentration agricultural products is unevenly distributed. The issue of Cd level in all foods is of concerns, especially in rice, since rice is the most important food in Japan as well as the major crop in Japanese agriculture. <sup>1)</sup> The maximum level for Cd in rice is specified by Japanese law to be 1.0 ppm. The Codex adopted new standards on the maximum allowable levels of a number of food additives in order to protect the health of consumers(rice:0.4ppm).

Prompt gamma-ray analysis (PGA) is a high-sensitive, high-precision, multi-element, and non-destructive method. However, a quantification difficulty arises when the gamma-ray intensity from the trace element of interest is not sufficiently strong as compared with the intensities of background gamma rays from large amounts of other elements in a sample. By applying the multiple gamma-ray detection method to prompt gamma-ray analysis (PGA), the influence of background, hydrogen in particular, can be

reduced. <sup>2-5)</sup>

A neutron flux correction has a major influence on quantification quality and precision of trace elements. We want to study here the influence of a neutron flux correction in rice sample measurements with MPGA.

A standard rice sample which contains 0.548 ppm cadmium was separated into six aliquots. Table 1 shows quantification results for the aliquots. The result which do not take into account neutron flux is higher than the recommended value of standard rice sample. In contrast, the result obtained by neutron flux correction agrees well with the recommended value.

#### References

- 1) FAOSTAT database: 2005. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) Statistical Databases.
- 2) Y. Toh, et al.: "Appl. Rad. Isotopes", 64, pp. 751-754 (2006).
- 3) R.P. Gardner, et al. : "Appl. Rad. Isotopes", 53, pp. 515-526 (2000).
- 4) P.P. Ember, et al. : "Appl. Rad. Isotopes", 56, pp. 535-541 (2002).
- 5) M. Oshima, et al.: "J. Radioanal. Nucl. Chem.", 271, pp. 317-319 (2007).

Table 1: Results for ~290mg aliquots of the standard rice sample

No.	weight (mg)	Non neutron flux corrected (ppm)	Neutron flux corrected (ppm)
1	289.9	0.80(20)	0.55(12)
2	262.1	0.74(18)	0.48(11)
3	244.3	0.83(19)	0.60(13)
4	102.0	0.92(28)	0.45(19)
5	116.3	0.63(27)	0.53(18)
6	103.0	0.71(28)	0.78(22)
Average		0.77(9)	0.55(6)

---

原子炉 : JRR-3      装置 : MPGA(C2-3-2)      分野 : 即発 線分析実験 (その他)

3-4

Multiple prompt  $\gamma$ -ray measurements of the  $^{74}\text{Ge}(n,\gamma)^{75}\text{Ge}$  reaction

K.Y. Hara, T. Kin and M. Oshima

*Nuclear Science and Engineering Directorate, JAEA, Tokai, Ibaraki 319-1195*

We studied a decay scheme of  $^{75}\text{Ge}$  in the  $^{74}\text{Ge}(n,\gamma)^{75}\text{Ge}$  reaction. The information of level structures and  $\gamma$ -ray transitions are important for accurate determination of the neutron capture cross section of  $^{74}\text{Ge}$  with the prompt  $\gamma$ -ray detection method, when the cross section is derived by summing all the intensities of ground-state or primary transitions <sup>1,2)</sup>. However, the  $\gamma$ -ray transition from/to excited state of  $^{75}\text{Ge}$  above 2 MeV is unknown. The  $\gamma$ -ray transitions in the energy of 3-4 MeV have not been assigned to the decay scheme, although these transitions were previously reported <sup>3)</sup>.

The experiments were performed at the C2-3-2 beam line for Multiple Prompt Gamma rays Analysis (MPGA). A target was irradiated by the cold neutron beam with a typical intensity of  $\sim 10^7$  n/s/cm<sup>2</sup>. For the  $^{74}\text{Ge}$  target, a germanium oxide powder enriched in  $^{74}\text{Ge}$  to 99% was used. The multiple prompt  $\gamma$ -rays emitted from the  $^{74}\text{Ge}(n,\gamma)^{75}\text{Ge}$  reaction were measured by using a gamma-ray spectrometer (STELLA) which consists of eight clover-type Ge detectors and BGO Compton-suppressors <sup>4)</sup>. The coincident event data from these detectors were acquired with a data acquisition system based on the advanced digital processing technique.

All energy spectra for a crystal were

summed into an energy spectrum. In addition, the energies of all  $\gamma$  rays which coincidentally detected with the Ge detectors were summed to derive the total energy ( $E_{\text{tot}}$ ). The  $E_{\text{tot}}$  should be nearly equal to the neutron separation energy of  $^{75}\text{Ge}$  ( $S_n=6505$  keV), if all prompt  $\gamma$ -rays in a cascade from the compound state of  $^{75}\text{Ge}$  were detected. To discriminate the background, the event data adapted to this condition were used in the present analysis, where the gate region for  $E_{\text{tot}}$  was from 6505-15 keV to 6505+15 keV. The gated gamma energy spectrum is shown in Fig. 1. Many unknown  $\gamma$ -ray transitions, in addition to the known one, were seen in the energy spectrum.

The  $\gamma$ - $\gamma$  coincidence analysis was applied to the present data to identify the  $\gamma$ -ray transitions and the levels of  $^{75}\text{Ge}$ . As a results, the candidates of new  $\gamma$ -ray transitions and new levels were found in the  $^{74}\text{Ge}(n,\gamma)^{75}\text{Ge}$  reaction.

## References

- 1) K. Furutaka, H. Harada and S. Raman : "J. Nucl. Sci. and Tech.", **41**, 1033 (2004).
- 2) M. Oshima, J. Hori, H. Harada, et al. : "Proc. Int. Conf. ND2007", pp. 603-606 (2008).
- 3) ENSDF, <http://www.nndc.bnl.gov/ensdf/>
- 4) Y. Toh, M. Oshima, K. Furutaka, et al. : "J. Radioanal. Nucl. Chem.", **278**, 703 (2008).

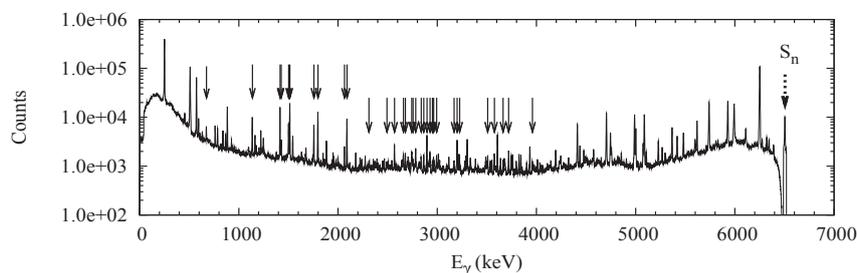


Figure 1: Gamma rays energy spectrum. The solid arrows indicate the prominent unknown peaks. The dashed arrow indicates the position of  $S_n$ .

原子炉 : JRR-3    装置 : MPGA(C2-3-2)    分野 : 即発 線分析実験 (その他)

## 3-5

固体環境試料および地球化学的試料の即発ガンマ線分析 (V)  
Neutron-induced prompt gamma-ray analysis of  
solid environmental samples and geochemical samples (V)

松尾基之・久野章仁・小豆川勝見・長谷川篤<sup>1</sup>  
諸町大地・高橋麻子・山ノ井俊<sup>2</sup>・原直樹・藤井政光

東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻

<sup>1</sup> 東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科海洋保全学専攻

<sup>2</sup> 東京大学大学院理学系研究科化学専攻

### 1. はじめに

種々の固体環境試料について、その中に含まれる元素の量を定量し、その分布を明らかにすることは、試料自体の形成過程を知る上でも、試料の置かれた環境を理解する上でも重要な課題と考えられる。中性子誘起即発 $\gamma$ 線分析法(PGA)は、通常の機器中性子放射化分析法(INAA)と同様に、多元素同時定量分析が可能のため、多くの元素の分布を総合的に判断するのに適した分析法と言える。さらにPGAは、INAAでは分析が困難なH, B, S, Si等の軽元素やCd等の有害元素の定量が可能である、試料の誘導放射能が低く同分析法で使用した試料を他の分析法で再使用することが可能である、といった特長を持つ優れた分析法である。本研究では、同法を用いることにより、次に掲げる試料について種々の環境化学的、地球化学的な検討を行ったので、それぞれの試料ごとに研究内容およびその結果を報告する。

### 2. 谷津干潟および芝浦運河底質中の元素分布と化学状態から見た環境評価

【序】干潟は、きれいな水を産み出す天然の浄化フィルターの役割を果たしている点で注目を集めている。干潟における浄化作用のメカニズムを解明することは環境問題における重要な課題の

一つである。本研究では、干潟底質中の化学的な浄化作用に注目し、干潟底質中における物質循環や化学変化を明らかにしたいと考えた。干潟の浄化作用を検討する上で、一般に浄化能力が低いと考えられる運河を干潟の比較対象とし、2地点の違いを明らかにすることを目的とした。研究対象として、干潟に関しては千葉県習志野市に位置する谷津干潟を選んだ。また干潟の比較対象としては、東京都港区に位置する芝浦運河を選んだ。両者は互いに海水と淡水の混ざり合う汽水域であり、かつ、地質の時代および岩石区分も同じであるという点から、両地点の比較は浄化作用の違いを考える上で重要な知見を与えられられる。

研究方法として、谷津干潟および芝浦運河で実際に底質を採取し、底質中に含まれる約30元素の鉛直分布を中性子誘起即発 $\gamma$ 線分析(PGA)および機器中性子放射化分析(INAA)により解析し、元素挙動および元素間の相互作用について考察を行った。また、底質中では嫌気性の細菌である硫酸還元菌の活動により硫化水素が発生し、底質中の鉄イオンと反応し硫化鉄やPyrite( $\text{FeS}_2$ )を生成することから、メスバウアー分光法によりFeの化学状態を測定した。Feの化学状態を調べることは、Feを含んでいる物質の置かれていた環境を推定する上で、大変重要であると考えられる。

研究施設と装置名

JRR-3M、即発 $\gamma$ 線分析装置

研究分野

環境化学、地球化学、分析化学

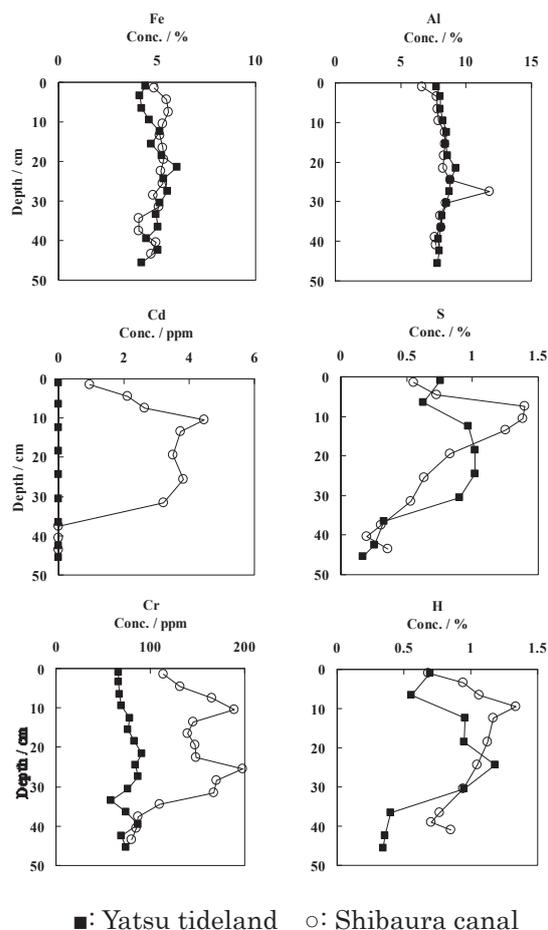
【実験】試料として、谷津干潟および芝浦運河の底質を垂直方向に採取した。採取には内径 6cm のアクリルパイプを用い、得られた約 50cm のコアを現地で 3cm ごとに切り分け、酸化を防ぐため N<sub>2</sub> 中に封入した。得られた試料は N<sub>2</sub> を用いた加圧濾過により間隙水を取り除き、メスバウアー測定に用いた。また、その後、凍結乾燥を施し、めのう乳鉢で粉碎し均一にした。その中から約 200mg を精秤し、錠剤成型器を用いて直径 10mm、厚さ約 1mm のペレットに成型した。これを中性子ビームサイズである 20mm 四方以内に収まるように、厚さ 12 μm の FEP フィルムに封入し、テフロン製の専用ホルダーに固定したうえで、日本原子力研究開発機構 JRR-3M の中性子ビームガイドに設置し、He 雰囲気中で 3600 秒間即発γ線を測定した。中性子束の変動を補正するために、24 時間に一回、一定の Ti 板(Ti flux monitor)を測定して得られる 342keV と 1381keV ピークの計数率の平均値で割り、比較標準試料について報告されている Ti flux monitor の計数率で規格化した分析感度を用いて各元素の含有量を計算した。INAA 法に関しては、日本原子力研究開発機構の JRR-4 にて照射を行い、大学開放研のγ線スペクトロメーターにて測定を行った。

【結果及び考察】PGA と INAA 法により、どのコア試料についても約 30 元素の鉛直分布を得ることができた。得られた元素の鉛直分布のうち浄化作用に関連すると考えられる特徴的な 6 元素の鉛直分布を図 1 に示す。

コア試料中の元素の濃度分析により Al, Fe, Ti は深さ方向に変化がなかった。Al は最も風化反応において移動しにくい元素であると考えられているため、この結果はそれを支持するものである。S, H, Cd, Cr は中層部で極大を示した。S は底質の還元状態により、硫酸イオンが硫化物イオンなどとなって他の元素と結びつき固定されたものと考えられる。Cd はその硫化物イオンなどと反応して固相に取り込まれたものと考えられる。実際、底質中の S と似た挙動を示している部分がみられた。谷津干潟では検出限界以下(<0.5ppm)であるの

に対し、芝浦運河では日本土壌に含まれる濃度の平均値である 0.44ppm の 10 倍程度の濃度で検出された。Cr は谷津干潟では深さ方向に大きな変化はなく、その濃度は 50~60ppm であるが芝浦運河では中層部で極大を示し、高いところでは谷津干潟の 4 倍程度であった。Cr の日本土壌に含まれる濃度の平均値は 50ppm であり、谷津干潟では概ね平均程度であると言える。芝浦運河では汚染が進んでいることを意味し、谷津干潟は化学的に汚染がされていないことがわかった。Cd, Cr といった元素は人為起源である可能性が高く、底質中に堆積されていることがわかった。

状態分析において、メスバウアー分光法を用いることで Fe の化学状態別の鉛直分布が明らかになった。どのコア試料も Pyrite(FeS<sub>2</sub>)が中層部付近で極大を示し、それに対して相補的になるように



■: Yatsu tideland ○: Shibaura canal  
 図 1. 谷津干潟および芝浦運河底質中の Fe, Al, Cd, S, Cr, H の垂直分布

主としてFe<sup>3+</sup> h.s.さらにFe<sup>2+</sup> h.s.が変動していることがわかった。これらの成分が溶出したものと、海水や生活排水起源の硫酸イオンが還元された硫化物イオンから Pyrite が生成され、底質中に固定されたものと考えられる。

総じて、谷津干潟のように汚染が進んでいない場所では、Fe などが硫化物イオンと反応して、Fe の硫化物である Pyrite などが生成される。一方、芝浦運河のように汚染されている場所では、Cd のような硫化物を作りやすい金属が先に硫化物イオンと反応して、底質中に固定され、硫化物イオンが余剰な時には Fe などと反応する。本研究により、運河のような浄化作用のないと考えられてきた場所においても浄化作用が働いている可能性があることが明らかになった。

### 3. 干潟底質の酸化還元電位と底質中の元素の挙動

【序】東京湾は多くの都市河川が流れ込み、また閉鎖性の強い内湾域であるという地形的特徴から、汚染されることが多かった。現在でも夏季には貧酸素水塊の発生が報告され、魚貝類への深刻な影響が指摘される等多くの環境問題を抱えており、水質や生物に着目した研究が非常に盛んである。しかし、底質から得られる情報を環境の変遷の履歴として、環境を評価するという立場でなされている研究は少ない。そこで本研究では、東京湾に多く存在し独特の生態系を持つと言われる干潟、そして比較用として、小網代湾の干潟底質を鉛直方向に採取し分析することで、水質の還元的環境と底質中の元素の挙動との関係を明らかにすることを目的とした。

【実験】多摩川河口干潟、小網代湾干潟それぞれにおいて、コアサンプラーで鉛直方向に採取した底質を深さ方向に 3 cm 毎にカットし、加圧ろ過を行った後、フリーズドライした。得られた乾燥試料について、PGA と INAA 法を用いて多元素の定量分析を行った。定量値はデータの類似度をユークリッド距離の大小で表すクラスター分析と多次元尺度構成法(MDS)の2つの統計的手法を用

いて、深度別、元素別に分類を行い、酸化還元電位等との相関について考察した。

【結果及び考察】多摩川河口干潟底質の酸化還元電位(ORP)は、表層から深さ約 20cm までは正で、20cm 以深では負の値を取っていた。またこの ORP の変化を、元素分析値より得られた多摩川河口干潟底質のクラスター分析の結果と組み合わせて考えると、ORP が正の試料と負の試料で、ユークリッド距離が大きくなるという傾向が見られた(図2)。また、図中において下側に位置する3試料について、その他の試料に比べ、有意にユークリッド距離が離れていた。これらの3試料については、人為起源が疑われる Cr や Zn といった元素の濃度が、他の試料と比べて高くなっていた。また同じ試料を MDS によって解析した結果(図3)においては、ほとんどの点が2軸上に乗っていた。この2軸はクラスター分析で差が見られた ORP 変化と人為起源に対応すると考えられ、これらが MDS を併用することで、より明確に評価で

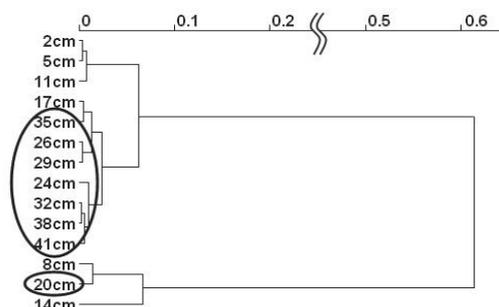


図2. 多摩川河口干潟底質の深度別デンドログラム (ORP が負の試料を丸で囲んで示した)

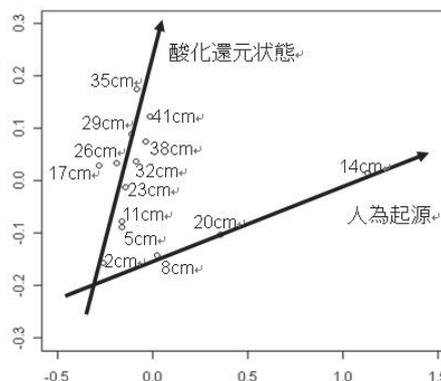


図3. 多摩川河口干潟底質のMDSによる結果

きた。ORP 変化の小さい小網代湾干潟底質ではこの傾向は見られなかった。

以上の結果から、干潟という複雑な系についても、要素を絞ることで個々の要素の影響を評価し得ることが分かった。また多摩川河口干潟においては、元素の挙動が ORP 変化によって大きな影響を受けていることが分かった。

#### 4. 成果の公表

##### 学術誌、紀要等

1. Estimation of the sources of pelagic sediments from the South Pacific Ocean to the Antarctic Ocean, K. Shozugawa, A. Kuno, Y. Sano and M. Matsuo, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 278, 331-335 (2008)
2. Influence of reclamation on the concentrations and chemical states of elements in tideland sediment, D. Moromachi, A. Kuno and M. Matsuo, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 278, 495-498 (2008)
3. 南太平洋における遠洋性堆積物をプローブとした堆積当時の気候変動の検討、小豆川勝見・金井豊・佐野有司・松尾基之、「放射化分析法利用に関する国際化」専門研究会報告書、京都大学原子炉実験所、58-69 (2008)
4. Elemental analysis and acid neutralization capacity of soil at the area where the acid rain damage is observed, A. Takahashi, A. Kuno and M. Matsuo, 「放射化分析法利用に関する国際化」専門研究会報告書、京都大学原子炉実験所、70-78 (2008)
5. 谷津干潟及び芝浦運河の底質中における水質浄化作用の解析、長谷川篤・田中美穂・久野章仁・松尾基之, 分析化学, 58, 87-94 (2009)
6. 谷津干潟堆積物中の浄化機能における間隙水の役割に関する研究、長谷川篤・田中美穂・隈倉真・久野章仁・松尾基之, 分析化学, 58, 327-332 (2009)
7. <sup>57</sup>Fe Mössbauer study of specific iron species in the Antarctic Ocean sediments, K. Shozugawa, A. Kuno, H. Miura and M. Matsuo, J. Nucl. Radiochem. Sci., 10, 13-17 (2009)

8. 東京湾感潮域底質における酸化還元電位と元素の挙動に関する研究、原直樹・小豆川勝見・松尾基之、「京大原子炉の再開と放射化分析」専門研究会報告書、京都大学原子炉実験所、53-59 (2009)

9. 雪氷中の粒子状物質を用いた大気環境評価に関する研究、藤井政光・小豆川勝見・松尾基之、「京大炉 (KUR) における総合的微量元素計測システムの構築と応用」専門研究会報告書、京都大学原子炉実験所、印刷中

##### 学位論文

10. 多摩川とその支流における河川環境の評価～人為起源物質の影響を探る～、原直樹、東京大学教養学部広域科学科 卒業論文 I (2007 年 11 月)
11. 雪氷中の粒子状物質の元素分析による大気汚染物質の挙動に関する研究、藤井政光、東京大学教養学部広域科学科 卒業論文 I (2008 年 11 月)
12. 干潟底質の元素分布に及ぼす周辺部埋立ての影響に関する研究、諸町大地、東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 修士論文 (2009 年 1 月)
13. 酸性雨被害が見られる地域における土壌の元素分析と酸中和能との関連性、高橋麻子、東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 修士論文 (2009 年 1 月)
14. 交換性陽イオンによる土壌の酸中和能の解析、山ノ井俊、東京大学大学院理学系研究科化学専攻 修士論文 (2009 年 2 月)
15. 谷津干潟および芝浦運河の底質・間隙水中における浄化機能に関する研究、長谷川篤、東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科海洋保全学専攻 修士論文 (2009 年 3 月)
16. 還元的環境下における底質中の元素の挙動と化学状態に関する研究、原直樹、東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 修士論文 (2010 年 1 月)

##### 学会発表等

17. 機器中性子放射化分析法・即発ガンマ線分析

- 法による環境試料・地球化学的試料の多元素分析、松尾基之・小豆川勝見・諸町大地、原子力機構施設利用一般共同研究成果報告会 (2008 年 8 月)
18. 干潟および運河の底質・間隙水中の元素分析による環境評価、長谷川篤・田中美穂・松尾基之、日本分析化学会第 57 年会 (2008 年 9 月)
19. 干潟底質中の元素垂直分布への主成分分析の適応による環境変動の評価法の検討、諸町大地・松尾基之、日本地球化学会年会 (2008 年 9 月)
20. 土壌の酸中和能へ影響を与える交換性 Ca イオンの化学形態、山ノ井俊・小豆川勝見・松尾基之、日本地球化学会年会 (2008 年 9 月)
21. 酸性雨被害が見られる地域における土壌の元素分布と酸中和能との関連性、高橋麻子・小豆川勝見・松尾基之、日本地球化学会年会 (2008 年 9 月)
22. 硫酸還元と栄養塩から見た都市河川の環境評価、原直樹・小豆川勝見・松尾基之、日本地球化学会年会 (2008 年 9 月)
23. 過剰  $^{230}\text{Th}$  により年代決定された遠洋性海洋堆積物表層における Aragonite-Calcite 相転移、小豆川勝見・金井 豊・佐野有司・松尾基之、第 52 回放射化学討論会 (2008 日本放射化学会年会) (2008 年 9 月)
24. 放射化分析法を用いた干潟の変遷と底質中の元素垂直分布の関連性の検討、諸町大地・松尾基之、第 52 回放射化学討論会 (2008 日本放射化学会年会) (2008 年 9 月)
25. 酸中和能の観点から見た土壌における Ca の吸着形態の分析、山ノ井俊・小豆川勝見・松尾基之、第 52 回放射化学討論会 (2008 日本放射化学会年会) (2008 年 9 月)
26. 底質・間隙水中の鉄の挙動による干潟の浄化機能に関する研究、長谷川篤・田中美穂・松尾基之、第 5 回茨城地区分析技術交流会 (2008 年 10 月)
27. Monitoring of environmental contamination and environmental changes, M. Matsuo, FNCA 2008 Workshop on Research Reactor Utilization, Vietnam, (October 2008)
28. 干潟底質における酸化還元電位と元素の挙動に関する研究、原直樹・小豆川勝見・松尾基之、日本地球化学会年会 (2009 年 9 月)
29. 還元的環境下における東京湾底質に含まれる元素の化学状態、原直樹・小豆川勝見・松尾基之、第 53 回放射化学討論会 (2009 日本放射化学会年会) (2009 年 9 月)
30. 雪氷中のダスト粒子に含まれる人為起源物質比の推定、小豆川勝見・松尾基之・大島真澄・藤暢輔・木村敦・小泉光生、第 53 回放射化学討論会 (2009 日本放射化学会年会) (2009 年 9 月)
31. Neutron activation analysis of marine sediment samples for environmental monitoring, M. Matsuo, FNCA 2009 Workshop on Research Reactor Utilization, Hachinohe, (September 2009)
32. Application of instrumental neutron activation analysis to solid environmental and geochemical samples for environmental monitoring, M. Matsuo, Invited talk in Bangladesh Atomic Energy Commission, Bangladesh, (March 2010)
33. 堆積物を用いた過去 30 年間の東京湾幕張沖における貧酸素水塊の評価、小豆川勝見・金井豊・松尾基之、日本地球化学会年会 (2010 年 9 月)
34. 機器中性子放射化分析法と多重即発ガンマ線分析法による環境試料の多元素分析、松尾基之・小豆川勝見・藤暢輔・村上幸弘・古高和禎・木村敦・大島真澄・小泉光生、第 54 回放射化学討論会 (2010 日本放射化学会年会) (2010 年 9 月)
35. 雪氷中の粒子状物質を用いた大気環境に対する人為的影響の評価、藤井政光・小豆川勝見・松尾基之・藤暢輔・村上幸弘・古高和禎・木村敦・大島真澄・小泉光生、第 54 回放射化学討論会 (2010 日本放射化学会年会) (2010 年 9 月)
36. Neutron activation analysis of marine sediment samples for environmental monitoring, M. Matsuo, FNCA 2010 Workshop on Research Reactor Utilization, China, (September 2010)

## 3-6

**隕石試料の即発ガンマ線分析**  
**Prompt gamma-ray analysis of meteorite samples**  
**首都大学東京大学院理工学研究科 海老原充**

**1. はじめに**

本研究代表者は、日本原子力研究開発機構（旧・日本原子力研究所）の研究用原子炉 JRR-3 が改造され、中性子ビームを利用した即発 $\gamma$ 線分析（PGA）が実施可能となって以来、主に隕石試料を分析対象として即発 $\gamma$ 線分析を実施してきた。これまでの研究を通して、PGA は隕石の全岩組成、特に、主成分元素組成を求める手段として、大変優れていることを実証した。特に優れた点として、(i) 隕石を構成する主成分元素をほぼ全元素定量することができること、(ii) 全岩試料に対して非破壊分析できること、(iii) 中性子照射による誘導放射能レベルが非常に低く、照射試料を再利用できること、の3点を上げることが出来る。

平成 19 年度から 21 年度の間、標記課題で原子力機構施設を利用した共同研究を行った。上で述べたとおり、PGA を用いることによって隕石試料の元素組成をほぼすべての主成分元素に対して求めることができる。また、PGA で利用する中性子束は通常の炉内照射で行う機器中性子放射化分析（INAA）に比べて桁違いに低いことから、PGA で利用した試料を再度 INAA に用いることは可能であり、その結果、微量元素を効率よく分析することができる。その意味で、PGA と INAA を相補的に利用することにより、限られた量の隕石試料から最大限の元素組成に対する情報を引き出すことが可能になる。試料によっては PGA 後の試料を誘導結合プラズマ質量分析法に利用した例もある。

隕石の中で最もしばしば分析されるコンドライト隕石の主成分元素としては、Si、Mg、Fe、Ca、Al、Ti、S が挙げられる。これらの元素のうち、Mg と Na については、INAA の値との間でしばしば不一致が見られることが、これまでの経験で知られていた。本報告では、PGA を用いてコンドライト隕石を分析する際のこれら 2 元素の不一致について詳細に検討した結果を報告する。

**2. 実験****2. 1 試料**

隕石試料として、分析データの多く報告されている Allende 隕石試料と、標準岩石試料として JB-1（玄武岩）を用いた。ともに試料量約 250 mg を秤量し、FEP フィルムの袋に封入した。これら 2 試料は同一試料を用いてこれまで 10 回以上繰り返し分析してきたもので、その値に基づいてデータの信頼性を考察した。

Na と Mg の定量の為に、それぞれ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  と Mg 金属試薬を用いた。

更に、南極隕石試料 5 試料を PGA 及び INAA で分析し、両分析法によって得られた Na と Mg の定量値を比較した。これらの試料はいずれも月隕石試料で、国立極地研究所から貸与されたもので、そのうち 3 試料は同一隕石から分取した試料で、隕石中での採取一がそれぞれ異なるものである。

**2. 2 即発ガンマ線分析**

即発ガンマ線分析は JRR-3 の熱中性子ガイドビームを用いて行った。中性子の照射時間は 2~3 時間で、中性子照射によって放出される即発ガンマ線をゲルマニウム半導体検出器で測定した。高エネルギーガンマ線によるコンプトン散乱の妨害を軽減するため、酸化ビスマス・ゲルマニウム検出器を併用した。

**2. 3 機器中性子放射化分析**

PGA のデータと比較する目的で、同一試料を機器中性子放射化分析（INAA）で分析を行った。実験は JRR-3 の気送管 Pn-3 を用いて行った。各試料 35~60 mg を洗浄したポリエチレン袋に二重に封入し、10 秒中性子照射のち、約 10~15 分冷却後、 $\gamma$ 線測定を 300 秒行った。月隕石中の Na、Mg を定量するために、JB-1 を比較標準試料として用いた。

**3. 結果と考察****3. 1 PGA による JB-1 と Allende の Na と Mg 定量値**

JB-1 を 10 回、Allende 隕石を 11 回、3 年員渡って

研究施設: JRR-3、装置: PGA、研究分野: 宇宙化学、分析化学

繰り返して測定した結果を表1に示す。Naで8つ、Mgで10の異なる即発ガンマ線に対して定量値をそれぞれ計算し、平均値と標準偏差を求めた。また、推奨値に対する相対値も示した。Naの472.202 keVの即発ガンマ線はホウ素由来のピークと重なる。図1は450 keVから500 keVの範囲のガンマ線スペクトルをJB-1とAllendeで比較したものである。JB-1中のNaとBはAllende中の含有量より高く、両者のピークは完全に重なる。この472 keVのNaピークを用いて定量する際には、Bのピークが477.598 keVを中心に対称であると仮定し、重なりを補正した。表1で明らかなように、JB-1に対しては2754 keVと3587 keVの二本のガンマ線による値を除けば、いずれも推奨値と良い一致が認められる。これに対して、Allende隕石の値はどのエネルギーを用いても推奨値との良い一致は認められない。唯一472 keVのピークのみが妥当な値を与える。図1(b)で分かる通り、Allende隕石中のB含有量はJB-1の値に比べると1桁低いので、Naのピークが明瞭に認められる。Naの低エネルギー側にはNiのピークが現れるが、Naのピークとは分離できるので、妨害しない。

PGAではMgは岩石中の他の主要元素に比べて感度が低い。JB-1とAllende中のMg含有量を比較すると、Naとは逆にAllendeの含有量はJB-1の値に比べて数倍高い。このことは、表1でAllendeの定量値は文献値に対して概ね妥当であるのに対して、JB-1の定量値はほぼすべてのピークで推奨値と一致しない。図2はJB-1とAllendeに対する、2820 keVから2840 keVのエネルギー領域のガンマ線スペクトルである。この領域には2828 keVのMgの即発ガンマ線が現れる。このピークを用いて定量した値はAllendeでは妥当であるが、JB-1では低い値が得られた。図で明らかなように、JB-1ではNによるピークと重なり、また、Mgのピークが小さいこともあり、正確にピーク領域、バックグラウンド領域を確定することは容易でない。Allende隕石とJB-1の両方での定量値を推奨値と比較すると、岩石中のMgの定量には2828 keVを用いるのが妥当だと結論される。

3. 2 月隕石のMgとNaの定量値:PGAとINAAの比較

実験の項でも述べたとおり、月隕石をPGAとINAAの両方で分析した。INAAで用いた試料はPGAで測定した試料で、メノウ乳鉢中で粉碎して均一にした後、その一部を用いた。定量値を表2に示す。PGAの値は、472keVでNaを、2828 keVでMgを定量したものである。表2で明らかなように、Na、Mgともに、INAAで高感度に定量出来る。図3は5の隕石に対するNaとMgの、PGAとINAAによる定量値の比較を示したものである。試料によっては大きな不確定さが伴うものの、その範囲内ではNa、Mgともに両分析法で妥当な一致が認められる。このことは、この隕石の持つNa、Mgの濃度範囲では、即発ガンマ線の選択と、Na定量の際の補正法が妥当であることを示すものと理解される。

### 3. 3 岩石中のNaとMgの定量に対するPGAとINAAの分析能力

表3はPGAとINAAによるNaとMgの検出限界を比較したものである。ここで、検出限界値の計算には月隕石試料を測定した時のスペクトルを用い、対応するピーク(Naでは472 keV、Mgでは2828 keV)におけるバックグラウンド計数の $3\sigma$ を検出限界値とした。表3の検出限界値は試料中の元素濃度で示されている。明らかに、INAAの検出限界はPGAの値に比べて、Na、Mgともに低い。今回測定した月隕石のMg含有量はJB-1と同程度であるが、INAAによる定量値との一致度は十分妥当なものである。

これまでの経験で、PGAとINAAは固体岩石試料(隕石を含む)の元素分析に対して相補的に利用出来ることが実感として強く認識してきた。特にPGAは一連の元素分析を行うにあたって、一番先に行うべき分析法と言える。これは、(i) 試料を物理的にも化学的にも破壊せずに分析できること、(ii) 岩石を構成する主要元素をすべて分析できること、(iii) 中性子束がINAAで用いる値に比べて桁違いに低く、PGAで分析した試料を再利用できること、等の理由からである。このことは、惑星探査で持ち帰った試料の初期分析にはPGAの非常に効果的に利用出来ることを示すものである。図4は惑星探査によって回収された試料を分析するための分析スキームを示したものである。IPAAは機器光量子放射化分析、

RPAA は放射化学的光量子放射化分析を示す。このスキーム拠れば、分析できる試料サイズによるが、30 程度の元素の定量値を求めることは容易である。

研究成果（発表論文）

（共同研究に期間（2007~2009）に報告した PGA を用いて得られた研究成果）

1. S. Yamazaki, Y. Oura and M. Ebihara (2007) Determination of hydrogen in geological rock samples by neutron-induced prompt gamma-ray analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 272, 363-369.
2. T. Nakamoto, Y. Oura and M. Ebihara (2007) Comparative study of activation analyses for the determination of trace halogens in geological and cosmochemical samples. *Anal. Sc.* 23, 1113-1119.

3. Y. Karouji and M. Ebihara (2008) Reliability of prompt gamma-ray analysis for the determination of Na and Mg in rock samples. *Anal. Sci.* 24, 659-663.
4. Y. Yamaguchi, A. A. Barrat, R. C. Greenwood, N. Shirai, C. Okamoto, T. Setoyanagi, M. Ebihara, I. A. Franchi and M. Bohn (2009) Crustal partial melting on Vesta: Evidence from highly metamorphosed eucrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 7162-7182.
5. N. Shirai and M. Ebihara (2009) Chemical characteristics of Iherzolitic shergottites Yamato 000097 and the magmatism on Mars inferred from chemical compositions of shergottites. *Polar Science* 3, 117-133

Table 1 Average values of Na and Mg for their major prompt gamma-rays for JB-1 and Allende<sup>a</sup>

Prompt gamma-ray <sup>b</sup> /keV	Cross section <sup>b</sup> /b	JB-1 (n = 10)		Allende (n = 11)	
		Average, %	Relative to recom. value	Average, %	Relative to recom. value
Na		(2.05) <sup>c</sup>		(0.341 ± 0.007) <sup>d</sup>	
90.9920	0.235	2.18 ± 0.19	1.06 ± 0.09	0.26 ± 0.16	0.76 ± 0.47
472.202	0.478	2.22 ± 0.16	1.08 ± 0.08	0.40 ± 0.05	1.2 ± 0.2
869.210	0.1080	2.06 ± 0.54	1.00 ± 0.26	0.80 ± 0.16	2.3 ± 0.5
2025.139	0.0341	2.23 ± 1.56	1.09 ± 0.76	— <sup>e</sup>	
2754.13	0.530	2.71 ± 0.42	1.32 ± 0.21	1.4 ± 0.3	4.1 ± 0.8
3587.460	0.0596	4.65 ± 0.70	2.27 ± 0.34	1.6 ± 0.7	4.6 ± 2.0
3981.450	0.0677	2.16 ± 0.18	1.05 ± 0.09	0.65 ± 0.20	1.9 ± 0.6
6395.450	0.1000	2.10 ± 0.16	1.02 ± 0.08		
Mg		(4.65) <sup>c</sup>		(14.8 ± 0.1) <sup>d</sup>	
389.670	0.00584	4.9 ± 1.1	1.1 ± 0.2	20.5 ± 2.2	1.38 ± 0.15
585.00	0.0314	9.8 ± 1.0	2.1 ± 0.2	18.2 ± 1.9	1.23 ± 0.13
974.66	0.00663	15 ± 6	3.3 ± 1.4	15.6 ± 2.2	1.06 ± 0.15
1129.575	0.00891	5.9 ± 1.0	1.3 ± 0.2	15.8 ± 1.5	1.07 ± 0.10
1808.668	0.0180	6.6 ± 1.0	1.4 ± 0.2	18.0 ± 1.5	1.22 ± 0.10
2438.54	0.00473	— <sup>e</sup>		14.2 ± 5.2	0.961 ± 0.351
2828.172	0.0240	3.5 ± 0.9	0.74 ± 0.20	14.7 ± 1.2	0.991 ± 0.083
3301.41	0.00620	9.4 ± 5.2	2.0 ± 1.1	16.7 ± 4.1	1.13 ± 0.28
3413.10	0.00401	37 ± 7	7.9 ± 1.4	143 ± 21	9.63 ± 1.44
3916.84	0.0320	12 ± 3	2.6 ± 0.6	15.8 ± 1.4	1.07 ± 0.09

a. Average values for JB-1 and Allende with n (number of analyses) = 10 and 11, respectively. Errors are due to standard deviations (1σ).  
 b. Data from the literature.<sup>7</sup> c. Recommended values for JB-1.<sup>8</sup> d. Recommended values for Allende.<sup>9</sup> e. No meaningful value is obtained.

Table 2 Comparison of Na and Mg contents for lunar meteorites determined by PGA and INAA<sup>a</sup>

Element	Meteorite name	PGA		INAA content, %	PGA/INAA
		Content, %	Con. of B <sup>b</sup>		
Na	Y-86032,34	0.37 ± 0.03	0	0.352 ± 0.017	1.0 ± 0.1
	Y-86032,36	0.36 ± 0.06	0	0.428 ± 0.018	0.85 ± 0.15
	Y-86032,131	0.32 ± 0.02	32	0.371 ± 0.017	0.87 ± 0.07
	Y 981031	0.26 ± 0.08	86	0.315 ± 0.018	0.83 ± 0.27
	Y 983885	0.35 ± 0.09	90	0.242 ± 0.041	1.5 ± 0.4
Mg	Y-86032,34	3.6 ± 1.2		3.79 ± 0.37	0.94 ± 0.33
	Y-86032,36			3.36 ± 0.36	
	Y-86032,131	3.0 ± 0.7		3.34 ± 0.33	0.90 ± 0.22
	Y 981031	5.9 ± 1.2		5.60 ± 0.59	1.0 ± 0.2
	Y 983885	3.7 ± 1.4		4.92 ± 0.50	0.76 ± 0.29

a. Errors are due to counting statistics (1σ). b. Contribution of B to the B-Na composite peak (% in counts).

研究施設: JRR-3、装置: PGA、研究分野: 宇宙化学、分析化学

Table 3 Detection limits (in mass %) for PGA and INAA\*

Element	Meteorite name	PGA	INAA
Na		(472.202) <sup>b</sup>	(1368.60) <sup>c</sup>
	Y-86032,34	0.085	0.0342
	Y-86032,36	0.15	0.0289
	Y-86032,131	0.049	0.0273
	Y 981031	0.050	0.0265
Mg	Y 983885	0.075	0.0404
		(2828.172) <sup>b</sup>	(1014.43) <sup>c</sup>
	Y-86032,34	2.3	0.144
	Y-86032,36	12.2	0.385
	Y-86032,131	1.6	0.398
Y 981031	2.6	0.921	
Y 983885	2.2	0.926	

- a. These values correspond to Na and Mg contents in Table 2 for individual samples.
- b. Peaks at these prompt gamma-ray energies (in keV) were used for calculation.
- c. Peaks at these decay gamma-ray energies (in keV) were used for calculation.

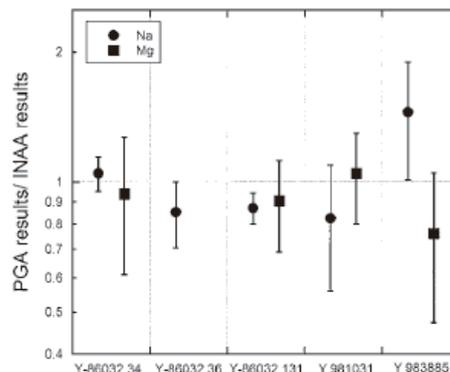


Fig. 3 Comparison of PGA and INAA data of Na and Mg for lunar meteorite samples. Vertical bars accompanied by data symbols indicate 1 $\sigma$  uncertainly ranges due to counting statistics.

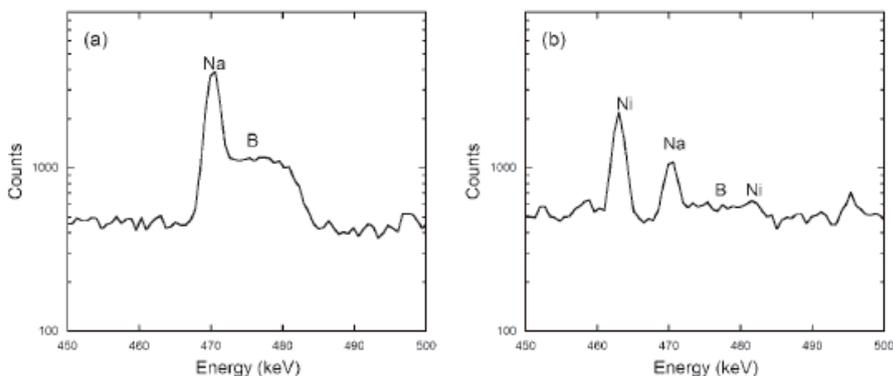


Fig. 1 Gamma-ray spectra for JB-1 (a) and Allende (b). A part of each spectrum for the energy range from 450 to 500 keV is shown. A peak at 472.202 keV was used for the determination of Na.

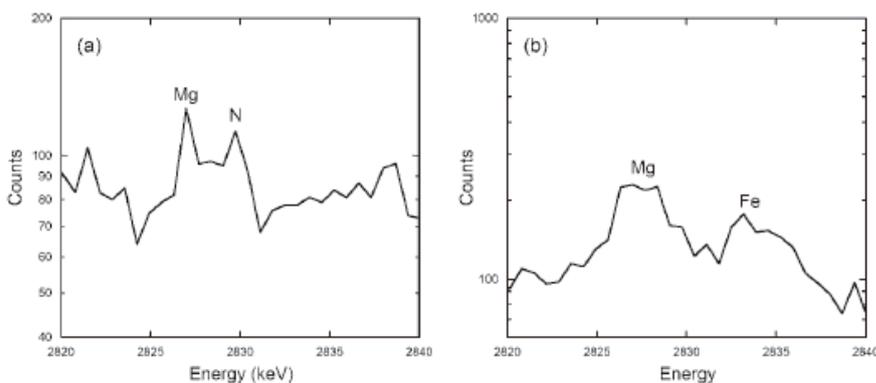


Fig. 2 Gamma-ray spectra for JB-1 (a) and Allende (b). A part of each spectrum for the energy range from 2820 to 2840 keV is shown. A peak at 2828.172 keV was used for the determination of Mg.

3-7

火成岩、堆積岩試料の即発γ線分析

Prompt γ-ray analysis for igneous and sedimentary rock samples.

福岡孝昭<sup>1</sup>、新正裕尚<sup>2</sup>、新藤智子<sup>1</sup>、青木かおり<sup>1</sup>、楠野葉瑠香<sup>1</sup>、  
三浦亜由美<sup>1</sup>、永川由紀<sup>1</sup>、関美乃<sup>1</sup>

<sup>1</sup>立正大学地球環境科学部、<sup>2</sup>東京経済大学経営学部

Takaaki FUKUOKA<sup>1</sup>, Hironao SHINJO<sup>2</sup>, Tomomi SHINDO<sup>1</sup>, Kaori AOKI<sup>1</sup>, Haruka KUSUNO<sup>1</sup>,  
Ayumi MIURA<sup>1</sup>, Yuki EGAWA<sup>1</sup>, Minori SEKI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Geo-environmental Science, Rissho University,

<sup>2</sup>Department of Business Administration, Tokyo Keizai University

1. はじめに

本研究は島弧火成岩の成因に関する研究と地圏環境の化学情報を提供する地球化学図の作成の二つのテーマからなっている。

どちらのテーマも即発γ線分析が得意とするホウ素の分析を利用している。分析法については Sano et al. (1999) に従った。

2. 島弧火成岩のマグマソース

島弧火成岩のマグマソースについて議論することを目的として即発γ線分析によりホウ素等の元素濃度を求めた。ここ数年にわたり、西南日本弧の中期中新世火成岩および南米チリのアンデス弧の火山岩を主要な対象として分析を進めている。平成 19~21 年度についてもこれらの岩石群について、データを蓄積している状況であった。

ここでは、上に述べた分析対象の岩石群の中で、西南日本弧の瀬戸内火山岩類の分析結果について以下に詳述する。

島弧火山岩のマグマ成因は古くて新しい問題である。そのマグマソースの複雑さが、単純なモデル化を妨げる。なかでも島弧マグマに固有のマグマソース端成分として沈み込むスラブに由来するものがある。スラブ由来成分をマントルウェッジにもたらす媒体は、水を中心とする流体相であるのか、ケイ酸塩メルトであるのかについては昔から多くの議論があるが、沈み込むスラブの温度構造により、両者のいずれが主体となるかが決まるものと考えられている。一般に、形成年代の

若い高温の海洋プレート沈み込みがおこった場所においては、スラブ由来成分はケイ酸塩メルトとして、マントルウェッジに添加されるものとされる。

西南日本弧の島弧延長方向におよそ 800 km にわたり点々と分布する瀬戸内火山岩は玄武岩に加え、記載岩石学的特徴からマントルウェッジかんらん岩と平衡に存在し得た、初生的マグマに由来する高 Mg 安山岩 (HMA) の産出が古くより注目されてきた。瀬戸内火山岩は日本海形成に伴う、西南日本弧の時計回り回転直後の、高温の四国海盆スラブの沈み込みのもとで活動したものであることより、そのような特殊なテクトニックな環境のもとでのマグマ成因が考えられてきた。そしてかつてはマントルウェッジが高温である条件下で、通常火山フロントより海溝側で、水に富むかんらん岩が部分融解することにそのマグマ成因を求める提案がされていたが (Tatsumi and Maruyama, 1989 など)、近年では、高温の四国海盆の沈み込みがあったこと、および堆積物に由来する成分による汚染が極めて大きいことなどから、スラブ融解によるマグマ成因論が議論されるようになった。そして瀬戸内火山岩類の玄武岩および、高 Mg 安山岩については、スラブ表層部の堆積物を主とする融解メルトとマントルウェッジの反応によるマグマ成因が提案され、多種の液相濃集元素や同位体種を取り入れた、そのマグマ成因論に沿ったモデルが検討されている (Tatsumi, 2006 など)。

このようなスラブ由来成分の評価は、いわゆる

JRR-3M、即発γ線分析装置、地球化学

液相濃集元素 (incompatible element) の含有量や種々の同位体組成 (Sr, Nd, Pb, Hf 等) に基づいて行われることが多い。また、元素種により流体相や、ケイ酸塩メルトの中での挙動が異なるので、様々な元素種、あるいは同位体種の分析により得られる情報を総合的に検討することが望ましい。

瀬戸内火山岩については主に玄武岩及びHMAについて多種の液相濃集元素や同位体種を取り入れたマグマ成因論モデルが検討されている。しかしこれまで、ホウ素についての分析の報告はほとんど無い。ホウ素は、沈み込むスラブ上の堆積物には豊富に含まれ、スラブ由来成分の評価には、重要な元素種の一つである。種々の地球化学的データの蓄積されている、瀬戸内火山岩類の玄武岩および、HMA についての分析を行なうことで、スラブ由来成分を総合的に検討することができる

なお、本研究に用いた試料については即発 $\gamma$ 線分析によるホウ素のみならず種々の微量元素濃度の分析も併せて行っている。野外調査や試料の入手および、中性子放射化分析以外の分析については、産業技術総合研究所の角井朝昭氏および、東京大学地震研究所の折橋裕二氏との共同研究として行われたものである。また蛍光X線分析および、ICP-MS 分析は東京大学地震研究所の共同利用プログラムの援助を受けて行ったものである。

試料は、九州～紀伊半島西部の瀬戸内火山岩分布域の各地から、HMA および、玄武岩を収集した。さらにそれらに伴う、流紋岩・デイサイトもあわせて採取した。列举すると、大分県の大野火山岩類、愛媛県の高縄半島周辺、香川県の讃岐平野および小豆島、大阪地域および紀伊半島外帯域の埴田地域のHMA である。これらの試料をメノウ乳鉢で細粉化した後、700 mg 程度の粉末を加圧整形して作成したペレットをFEP フィルムに融封したものを測定試料とした。

HMA のホウ素含有量は14~73 ppm の範囲にあり平均  $30.5 \pm 19.5$  ppm (n=13) であった。玄武岩およびデイサイト・流紋岩のホウ素含有量はそれぞれ 7~22 ppm、10~112 ppm であった。岩石種別

によるホウ素濃度をヒストグラムに示した(図1)。

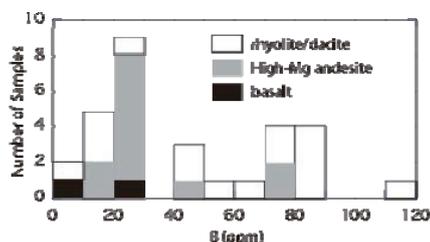


図1. 瀬戸内火山岩のホウ素含有量

図2に示したのは、HMA および玄武岩の Th/La、B/La、Pb/Ce 比の島弧延長方向変化である。これらの元素比はスラブ上の堆積物由来成分の添加により上昇するものである。これらの比は各地域内でのバリエーションが大きく、島弧延長方向での系統的な変化は見られない。これらの元素比の変化をスラブ由来成分の添加量の差違で説明するために、単純な混合モデルを考察した。

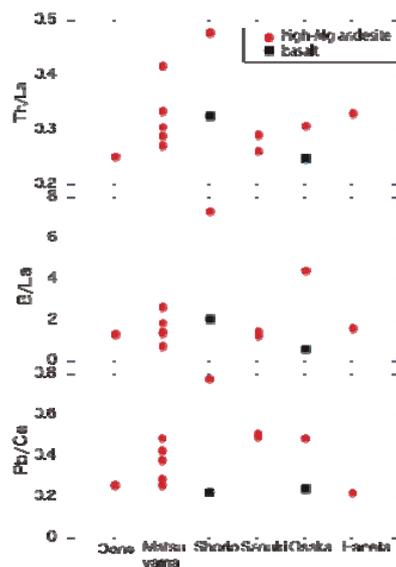


図2. HMA および玄武岩の Th/La、B/La、Pb/Ce 比の along arc variation

堆積物の元素濃度は Plank and Langmuir (1998) および Sano et al. (2001) により、変質海洋地殻 (AOC) のそれは Singer et al. (2007) を用いた。堆積物及び AOC 由来の流体についての元素の移動度は Kogiso et al. (1997) および Aizawa et

al. (1999)の値を用いた。ホウ素以外の元素についての堆積物融解に際しての bulk Kd は Johnson and Plank (1999)の値を用いた。ホウ素の bulk Kd は適切な実験値がないので、0.1 を仮定した。また、スラブ由来成分添加前のマントルウェッジかんらん岩の元素比については、瀬戸内火山岩の玄武岩の中で最も枯渴的なものを用い、それと上記の仮定の下で求めた堆積物メルトの元素比の間の2成分混合を考えた。すると、図3に示すように、Th/La、B/La、Pb/Ce比について、枯渴した玄武岩に相当するマントルに25%程度までの、堆積物メルトの添加により、HMAに見られる、Th/La、B/La、Pb/Ce比のバリエーションは良く説明される。

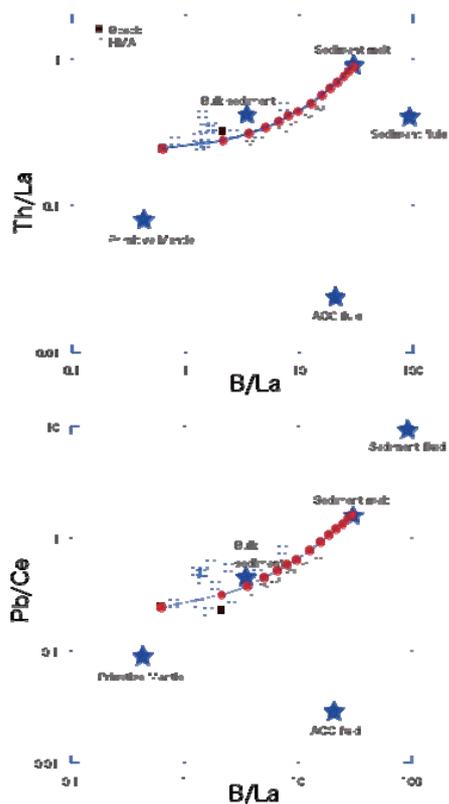


図3. Th/La、B/La、Pb/Ce比について堆積物メルトと玄武岩（マントルウェッジの初期値と仮定）の2成分混合とHMAの組成の比較。

今後、より多くの微量元素組成も含めて、モデルの妥当性を検討したい。さらに、ここで見られる、元素比の広いバリエーションが、島弧横断方

向の傾向を持たないことから、何が、堆積物由来成分の多寡を決める要因であるのかについても考察を進めたい。

### 3. 荒川上流域のホウ素の地球化学図

地球化学図は地殻表層における元素の濃度分布を示すもので、自然環境の化学的バックグラウンドの情報を得ることができ、人為的環境変化を評価する上での指標ともなる。立正大学地球環境科学部宇宙地球化学研究室では、2000年度から埼玉県西部に位置する秩父地域、荒川上流域の地球化学図を作成してきた。これまでの結果の多くは背景の地質をよく反映していることがわかった。2007～2009年度は合計189ヶ所の河川堆積物(砂)を採取し、JRR-3M炉の即発γ線分析装置でホウ素の分析を行った。

2006年度までの結果を含めたホウ素の地球化学図を図4に示した。地質図(図5)と対比すると花崗岩地域でホウ素濃度が高いことがわかる。薄川流域にもホウ素濃度が高い地点があるが、その理由はまだ明らかになっていない。今後「何故か?」を明らかにすることも必要である。

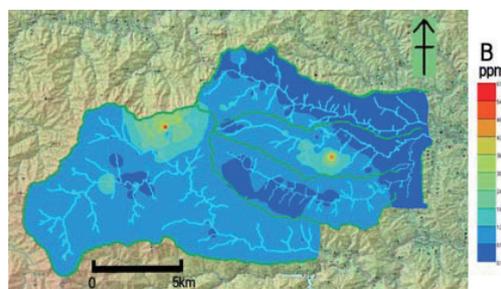


図4. 荒川上流域のホウ素の地球化学図

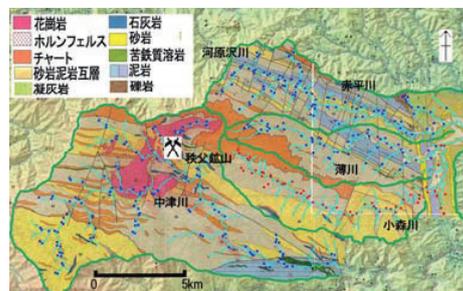


図5. 荒川上流域の地質図と試料採取地点

謝辞

本研究の実施に当たり、原子力機構の松江秀明博士と関谷祐二氏に大変お世話になりました。また、大学開放研究室のみなさまにもお世話になりました。記して感謝申し上げます。

成果の公表

新正裕尚・折橋裕二・平田大二・ナランホ ホセ・長谷中 利昭・福岡 孝昭・佐野 貴司・安間 了 (2007) 「チリ弧 Southern Volcanic Zone の第四紀火山岩の微量元素組成」日本地球惑星科学連合 2007 年大会.

新藤智子・福岡孝昭 (2007) 「荒川上流中津川・河原沢川・赤平川流域の地球化学図」2007 年度日本地球化学会第 54 回年会.

新正裕尚・折橋裕二・角井朝昭・福岡孝昭・長谷中利昭・佐野貴司(2008) 「瀬戸内火山岩類のホウ素含有量」日本地球惑星科学連合 2008 年大会.

新藤智子・福岡孝昭・青木かおり・石本光憲 (2008) 「高濃度 Mg、Cr 地点の発見と Pb 人為汚染の可能性－荒川上流薄川流域の地球化学図」2008 年度日本地球化学会第 55 回年会

福岡孝昭・青木かおり・楠野葉瑠香 (2009) 「河床堆積物の化学分析に基づく地球化学図の作成マニュアルと今後の展望」立正大学 地球環境研究、第 11 号、227-238.

福岡孝昭・青木かおり・楠野葉瑠香 (2009) 「奥秩父荒川上流の地球化学図－立正大学での地球化学図作り」日本惑星科学連合 2009 年大会.

3-8

「石灰岩の中性子放射化分析：カルサイト結晶格子中の宇宙線生成核種  $^{36}\text{Cl}$  を用いた  
応用研究に向けて」

Prompt Gamma-ray Analysis of Limestone for the Initial Application of  
In-situ-produced Cosmogenic  $^{36}\text{Cl}$  in Calcite for Quantifying Earth Surface Processes

筑波大学大学院 数理物質科学研究科 化学専攻 末木 啓介  
京都大学防災研究所 地盤災害研究部門 山地災害環境分野 松四 雄騎  
筑波大学 研究基盤総合センター 応用加速器部門 笹 公和

**研究の目的と意義**

本研究では、日本列島全域から採取した石灰岩の元素分析、特に Ca, B, Sm, Gd の定量を行う。これにより石灰岩中での宇宙線生成核種  $^{36}\text{Cl}$  の年間生成率を決定し、この核種の存在濃度を、地表プロセスの定量化に関する研究に応用することを最終的な目的とする。

石灰岩は地球の地表面積の約 12% を占め、全球に存在する二酸化炭素のおよそ 90% を岩石圏に固定する役割を担っている。それゆえ、降水による石灰岩の溶解は、地球規模の炭素循環およびその気候変化との相互作用過程を理解する上で重要である。また、世界各地に分布する炭酸塩岩特有の地形（カルスト）は、気候帯によって多様な形態を呈しており、その成因を探ることは、カルスト地形学上の重要な課題の一つである。

長期時間スケールでの石灰岩の削剥速度は、こうした課題を直接的に解決しうる重要な情報となる。本研究では石灰岩の主要構成鉱物であるカルサイト ( $\text{CaCO}_3$ ) の結晶格子中に生成する宇宙線生成核種  $^{36}\text{Cl}$  を用いて、亜熱帯から亜寒帯までの気候環境における石灰岩の削剥速度の推定を試みる。

**手法の原理と原子炉利用の必要性**

一般に地表近傍の鉱物中では、二次宇宙線の照射によって  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  などの核種が生成する。この宇宙線生成核種の濃度は、核反応による生成・蓄積と、岩石表面の侵食および放射壊変による損失によって平衡状態となる。近年の加速器質量分析 (AMS: Accelerator Mass Spectrometry)

の発達によって、鉱物中の宇宙線生成核種の濃度が定量できるようになり、岩石表面の長期的削剥速度を推定することが可能となった。この計算においては核種の生成率とその深度分布の情報が必要不可欠である。

鉱物中の宇宙線生成核種の生成率は、その鉱物が存在する地点の緯度と標高のほか、鉱物の化学組成、特に宇宙線による核反応の標的原子核（たとえば Si, Ca, Fe など）および中性子吸収核の存在量 (B, Gd, Sm など) の関数である。カルサイトにおける  $^{36}\text{Cl}$  の生成の場合は、主として  $^{40}\text{Ca}$  の核破砕反応によるが、このほか、 $^{40}\text{Ca}$  のミュオン捕獲、 $^{36}\text{Cl}$  の中性子捕獲などの生成プロセスが寄与している。既存のキャリブレーション研究により、カルサイトにおける  $^{36}\text{Cl}$  の生成率は緯度・標高、試料の化学組成のパラメータの値さえ得られれば、即座に計算することが可能となっている。即発ガンマ線分析 (PGA: Prompt Gamma-ray Analysis) を用いれば、カルサイトの主要構成元素のみならず中性子吸収核の存在量も簡便に定量することができる。これが共同利用申請に至った経緯である。

**試料の採取と分析、およびその成果**

本研究では、日本列島各地の炭酸塩岩の分布する地域において、地表面に露出した岩石試料の収集を行った (図 1)。地域ごとの削剥速度の差異を検証する試料は、地表に露出した石灰岩柱（ピナクル）の頂部約 5 cm 程度から採取した。また、秋吉台においてカルスト特有の溶食凹地（ドリーネ）の形成プロセスおよび形成時間スケールを論

JRR-3M、PGA、地球科学

じるための試料を、典型的な規模と形状を持つドリーネの断面測線上において採取した。

採取した岩石試料は粉碎し、篩過整粒したのち、純水および酸で洗浄し、大気由来の核種や、その他のコンタミネーションを除去した。乾燥試料を秤量し、 $^{35}\text{Cl}$  にエンリッチされたキャリア ( $^{35}\text{Cl}$ : 99atom%) を添加して酸で分解した。試料溶液中の塩素を塩化銀沈殿として回収し、乾燥させて AMS のターゲット試料とした。筑波大学 研究基盤総合センター 応用加速器部門の AMS システムを用いて  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  および  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$  同位体比を決定し、岩石試料に含まれている  $^{36}\text{Cl}$  および安定 Cl 濃度を算出した。

また、洗浄後の乾燥試料の一部を分取し、フッ素樹脂フィルムに封入して PGA のターゲット試料とした。JAEA JRR-3M のビームホールにおいて中性子を照射し、PGA によって主要元素および中性子吸収核の存在量を求めた。

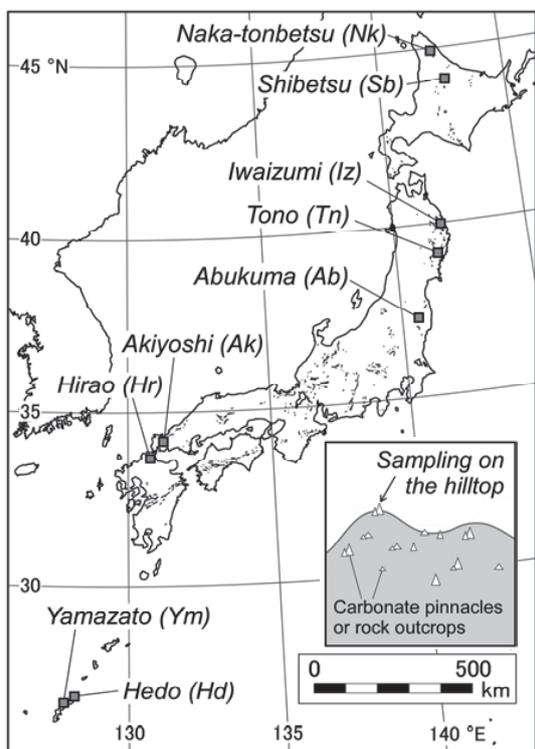


図 1. 調査対象地域。図中の黒塗り部分は、炭酸塩岩の分布域。

試料採取地点の緯度と標高、および PGA によって得られた試料の化学組成を用いて  $^{36}\text{Cl}$  の生成率を算出した。この核種生成率を入力条件とし、AMS によって得られた  $^{36}\text{Cl}$  濃度をもっとも良く説明する削剥速度を数値逆解析によって求めた。削剥速度の不確かさは、全ての計測値およびパラメータの不確かさを変動因子としたモンテカルロシミュレーションによって評価した。

日本各地における削剥速度と、気候条件（平均気温および年降水量）との関係を図 2 に示す。日本列島の亜熱帯から亜寒帯までの地域では、気候が全く異なるにもかかわらず、炭酸塩岩は  $20\text{--}60 \text{ mm kyr}^{-1}$  の類似した速度で削剥されており、気候条件と削剥速度の間には明瞭な関係は認め

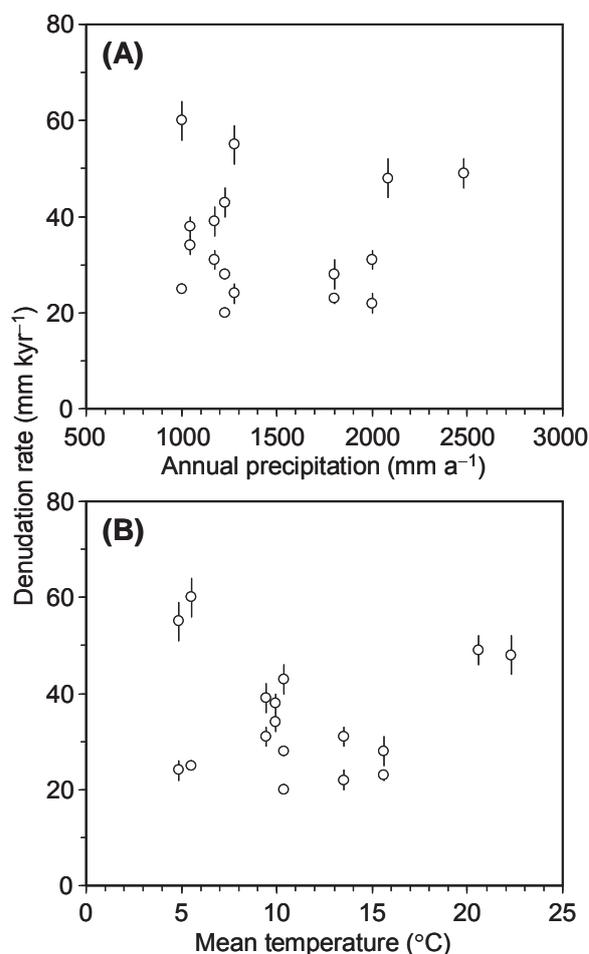


図 2. 日本における炭酸塩岩の削剥速度と降水量および平均気温との関係。

られなかった。これは、従来、炭酸塩岩の削剥において最も重要であると考えられていた化学的溶解作用（溶食）に加えて、凍結破砕など物理的な侵食作用も大きな寄与をもたらしている可能性を示唆している。

次に、秋吉カルストにおいてドリーネを対象に、凹地を構成する斜面の削剥速度および凹地の形成時間を推定した例を図3に示す。削剥速度はドリーネの中心に近づくにつれて大きくなる傾向があり、凹地周縁と凹地底部では、削剥速度に3倍程度の差異が認められた（図3）。得られた削剥速度を用いて、凹地の過去の横断形状を復元したところ、このドリーネの形成に要した時間は、約30万年であることが明らかとなった（図3）。また、削剥速度は各地点での単位等高線長あたりの集水面積に比例して増大することが明らかとなった。ここで得られた集水面積と削剥速度の関係から周囲の複数のドリーネの形状を説明することができた。これにより、溶食ドリーネが集水に伴う石灰岩の溶解量の増大によって形成されるという従来の仮説は検証された。

成果に対する評価

本研究で、宇宙線生成核種  $^{36}\text{Cl}$  の分析によって

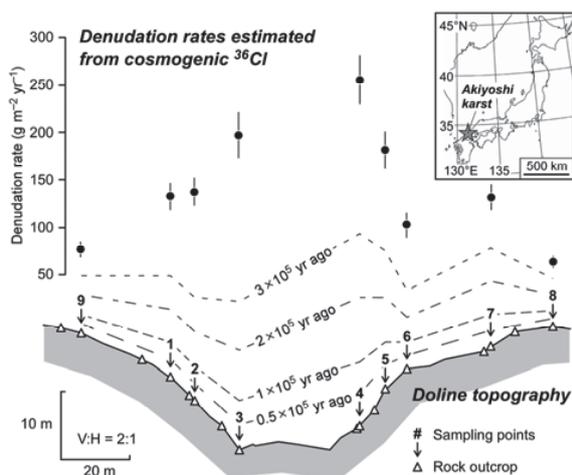


図3. 秋吉台において  $^{36}\text{Cl}$  から求めた削剥速度により復元した溶食ドリーネの形成過程。

得られた炭酸塩岩の削剥速度の値は、他の手法によっては得難い万年スケールでの平均値である。こうした長期スケールでの地表面の削剥速度の値は、将来行われるであろう高レベル放射性廃棄物の地層処分において必要とされている地質環境の長期安定性評価に資するものである。宇宙線生成核種による地表プロセスの定量化は、今後ますますそのニーズを増大させるものと考えており、本研究ではそうした定量化のパイロットケースを示すことができた。また気候あるいは集水地形と削剥速度との関係を論じることは、カルスト地形の発達過程の定量的理解を推進させるものであり、本研究はその先鞭をつけたものとして位置づけられる。なお、以上の成果は、次項に示すように、国内外の学会で発表し、国際誌 *Geology* および *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* に原著論文として投稿、受理された。

今後はさらに対象範囲を拡大し、中国、東南アジアの炭酸塩岩地域の地表面から採集した試料の分析を行う。また、地表面下から採取した炭酸塩岩およびケイ酸塩岩、さらにはそれを母材とする土壌の分析を行う予定である。これにより化学的風化と物理的侵食の寄与を分離した形で、削剥速度を再評価できるものと考えている。また、これまでに宇宙線生成核種の生成率が明らかになっていない種々の鉱物についても分析を行うことを検討している。

成果の公表

査読つき原著論文

Matsushi Y., Hattanji T., Akiyama S., Sasa K., Takahashi T., Sueki K., Matsukura Y., 2010. Evolution of solution dolines inferred from cosmogenic  $^{36}\text{Cl}$  in calcite. *Geology* 38, 1039-1042.

Matsushi Y., Sasa K., Takahashi T., Sueki K., Nagashima Y., Matsukura Y., 2010. Denudation rates of carbonate pinnacles in Japanese karst areas: estimates from cosmogenic  $^{36}\text{Cl}$  in calcite. *Nuclear Instruments and Methods*

in Physics Research B 268, 1205-1208.

紀要等

Matsushi Y., Sasa K., Sueki K., Takahashi T., Hattanji T., Matsukura Y., 2009 Quantifying long-term limestone denudation using cosmogenic <sup>36</sup>Cl: an application to formative rate of a doline in the Akiyoshi karst, Japan. UTTAC Annual Report 2008, 25-26.

学会発表

Matsushi Y., Sasa K., Sueki K., Takahashi T., Nagashima Y., Matsukura Y., Denudation rates of karst surfaces in Japan: estimates from cosmogenic chlorine-36. 7th International Conference on Geomorphology. Melbourne, Australia. Jul 2009.

Matsushi Y., Sasa K., Takahashi T., Sueki K., Nagashima Y., Matsukura Y., Chlorine-36 in calcite: denudation rates of karst landform in Japan. 11th International Conference on Accelerator Mass Spectrometry. Rome, Italy. Sep 2008.

松四雄騎・笹公和・末木啓介・高橋努・松倉公憲: アジアのカルストにおける丘頂部の削剥速度: 万年スケールでの支配要因は気候ではない. 日本地形学連合, 立正大学, 2010年11月.

松四雄騎・松崎浩之・笹公和: 岩石中の宇宙線生成核種のポテンシャルと分析コスト 人・時間・費用. 日本地形学連合, 立正大学, 2010年11月.

松四雄騎・松崎浩之: 宇宙線生成核種を用いた山地流域からの長期的土砂生産速度の定量. 日本地球惑星科学連合, 幕張メッセ国際会議場, 2010年5月.

松四雄騎・松崎浩之・笹公和: 宇宙線生成核種を用いた地表面削剥速度の推定. タンデム加速器及びその周辺技術の研究会, 東京大学, 2010年7月.

松四雄騎・笹公和・松崎浩之・松倉公憲: カルスト地形研究における宇宙線生成核種の応用. 日本地球惑星科学連合, 幕張メッセ国際会議場, 2010年5月.

松四雄騎・八反地剛・秋山沙苗・笹公和・高橋努・末木啓介・松倉公憲: 宇宙線生成核種 Cl-36 から推定した溶食ドリーネの形成時間スケール. 日本地形学連合, 京都教育大学, 2009年10月.

松四雄騎・笹公和・末木啓介・高橋努・長島泰夫・松倉公憲: 日本列島における露出炭酸塩岩の長期的侵食速度: カルサイト中の宇宙線生成核種 <sup>36</sup>Cl を用いた推定. 第53回放射化学討論会, 日本大学, 2009年9月.

松四雄騎・松倉公憲・笹公和・松崎浩之: 宇宙線生成核種を用いた地表面の侵食速度の定量: 日本列島における適用例. 日本地球化学会第56回年会, 広島大学, 2009年9月.

松四雄騎・笹公和・末木啓介・高橋努・長島泰夫・松倉公憲: 日本列島におけるカルスト地表面の削剥速度: 宇宙線生成核種 <sup>36</sup>Cl による推定. 日本地球惑星科学連合, 幕張メッセ国際会議場, 2009年5月.

3-9

西南日本弧火山マグマ組成と沈み込み成分のキャラクタライゼーション  
 Compositions of Southwestern Japan arc magmas and  
 characterization of subduction components

熊本大学 大学院自然科学研究科 長谷中 利昭, 三好 雅也, 下野 まどか,  
 関口 悠子, 堀 直之, 田村 智弥, 有賀 翔平, 上田 恭裕

1. はじめに

九州を含む西南日本弧の火山活動は、フィリピン海プレートがユーラシアプレートに沈み込むことに関係している。沈み込むフィリピン海プレートが東部の四国海盆（15～26 Ma）と西部の古いプレート（40～60 Ma）で年代が異なっていること、九州パラオリッジが沈み込んでいること、別府島原地溝帯があることを考えると、九州の火山活動は複雑なテクトニックセッティングの反映だと言える（Figs. 1&2）。沈み込み帯深部でのマントル物質の部分溶融によるマグマ生成条件や生成するマグマ組成にはプレートから放出される流体相が鍵を握ると考えられる。流体相によって海洋プレートからマントルにもたらされる物質を「沈み込み成分」と呼ぶが、火山弧のマグマを研究し、地球における物質循環を理解する上で重要な情報をもたらす。

海洋底堆積物、変質海洋底玄武岩に多量に含まれるホウ素は、他の沈み込み成分に比べ非常に流動性に富むため、マントルのマグマ起源物質へ流体が寄与する度合いを調べる良いトレーサーとなる。沈みこむフィリピン海プレートが九州直下のマグマ起源物質に与えた影響を、玄武岩～安山岩のホウ素含有量を用いて検討した。玄武岩～安山岩を選んだ理由は、マグマと地殻物質の相互作用の影響が少ないためである。

本研究で分析したホウ素は試料準備過程における汚染が起りやすいので、原子炉を利用した非破壊の即発ガンマ線分析法を採用した。

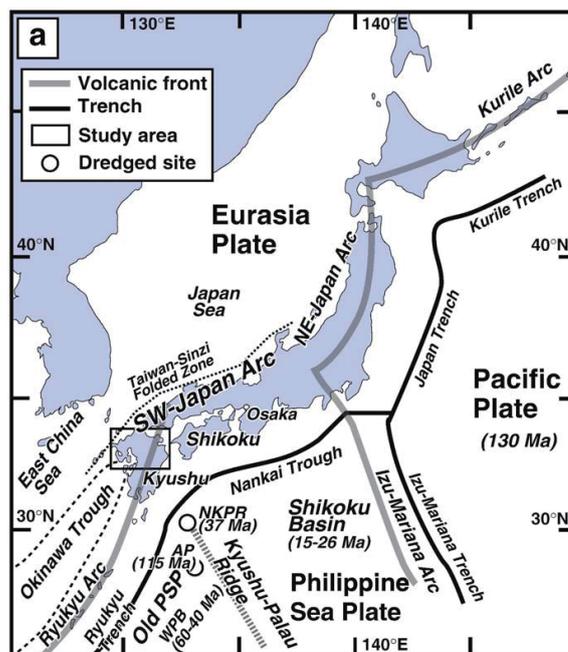


Fig. 1 日本列島およびその周辺のテクトニックセッティング（Miyoshi et al., 2008 の図を引用）

データ解析に当たっては分析した各火山岩のホウ素の含有量をそのままの形で取り扱うのではなく、B/Zr, B/Nb など、液相濃集元素の比を用いた。これらの値はマグマの結晶分化作用や部分溶融の度合いの影響を受けず、マントルの起源物質の値を反映しており、沈み込み成分の影響を最も的確に見積もることができる指標である。

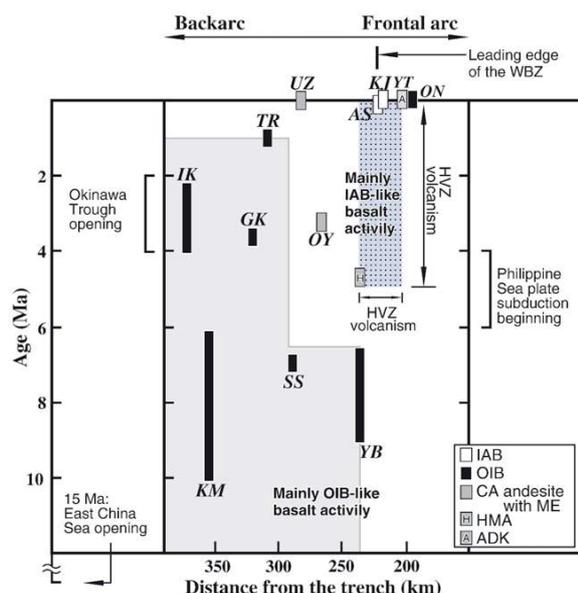


Fig. 2 北部九州玄武岩の時空分布. IAB:島弧玄武岩, OIB:海洋島型玄武岩, CA:カルクアルカリ岩, ME:マフィック捕獲岩, HMA:高マグネシア安山岩, ADK:アダカイト, WBZ:和達-ベニオフ帯, IK:老岐, KM:北松浦, GK:玄海島, UZ:雲仙, OY:大矢野島, SS:天草下島, AS:阿蘇, KJ:九重, YT:由布鶴見, ON:鬼箕, HVZ:豊肥火山地域, YB:耶馬溪 (Miyoshi et al., 2008 の図を引用)

2. 分析試料

北部九州からは、老岐火山、玄海島、北松浦地域、由布火山、鶴見火山、鬼箕火山、九重火山、耶馬溪地域、阿蘇火山、雲仙火山、多良岳火山、大矢野島、天草地域、五島列島福江島、耶馬溪火山岩類から採取したもの、南部九州からは、霧島火山、桜島火山、開聞火山、肥薩火山岩類から採取したものを分析試料とした。全試料について即発ガンマ線分析を行った。

3. 分析方法

全ての分析試料は粉碎して粉末化し、0.6-0.8gを105-110℃の乾燥炉の中で乾燥した。これを厚さ2-3mm、直径12mmにプレス錠剤化し、フッ化エチレンプロピレン (FEP) フィルムの袋中に融封した。中性子放射化とγ線測定にはJRR-3M炉の熱中性子ガイドビームに設置された即発γ線

分析装置を用い、1000~7200秒の照射を行った。試料の形状や中性子束の変動に伴うγ線強度の変動は、ケイ素を内部標準として補正した。定量を行った元素はホウ素 (B)、塩素 (Cl)、チタン (Ti)、カリウム (K)、サマリウム (Sm)、ガドリウム (Gd)、鉄 (Fe)、水素 (H)、カルシウム (Ca) である。ホウ素の478 keVのピークはナトリウムの472 keVのピークと重なっているため、高エネルギー側半分についてのみピーク面積を計算した。分析法の詳細は佐野ら (1998) および Sano et al. (1999) に記載されている。試料は同時に蛍光X線分析法で主成分元素についても分析した。

4. 分析結果・考察

九州におけるホウ素マッピング結果は大変興味深いものであった。フィリピン海プレートの沈み込みが始まった600万年前を境として、それ以前には沈み込みの影響はほとんど見られなかったのが、600万年以降には沈み込みの影響が現れ始めた (Fig. 3)。沈み込み成分が顕著なのは日向灘に近い火山フロントの火山のみで、背弧側に位置する火山においては沈み込み成分は見られなかった。このことは地震波によって求められた沈み込みプレートの形状が火山フロント付近で急角度に折れ曲がってしまい、背弧側まで達していないことと調和的である。

また北部九州と南部九州でも沈み込み成分の濃集度に大きな違いが見られた (Figs. 3&4)。姫島、由布鶴見、久重、鬼箕、北部九州の火山は沈み込み成分が非常に少ないのに対し、阿蘇、霧島、桜島、開聞など南部九州の火山は沈み込み成分が多いことがわかった。これは沈み込むフィリピン海プレートの年代と関連づけられる。北部九州では若い年代のプレートが沈み込んでいるのに対し、南部九州は古い年代のプレートが沈み込んでいる。両者の境をなす九州パラオリッジが沈み込む阿蘇、霧島火山は特に沈み込み成分が顕著である。北部九州で沈み込み成分が少ないことは、若いプレートは比較的熱いために、火山弧の直下、

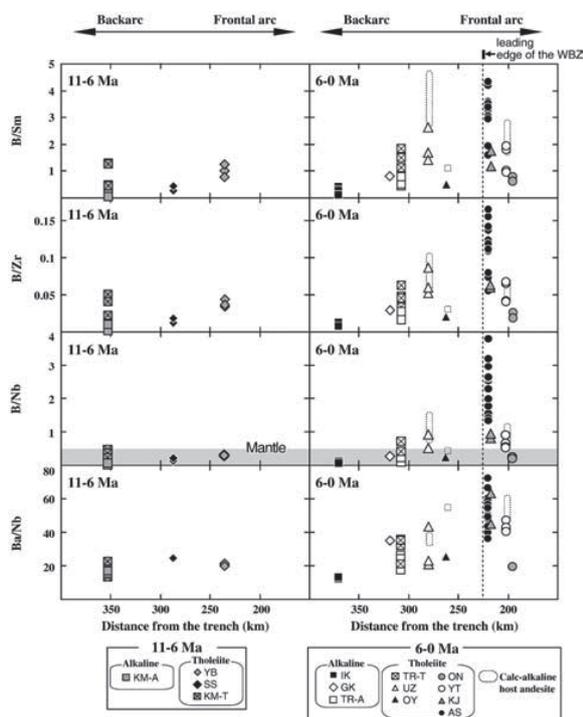


Fig. 3 北部九州火山岩の元素比の島弧横断方向の変化. 左図は1100万年前から600万年前, 右図は600万年前から現在までの変化を示す. 略号はFig. 2と同じ. 影を付けた部分は中央海嶺玄武岩 (MORB) や海洋島玄武岩 (OIB) の組成域を示す (Miyoshi et al., 2008 の図を引用).

約100kmの深さに達する前に沈み込み成分が失われてしまうことで説明が可能である.

他の島弧と比較した場合, 九州弧は総じて沈み込み成分が少ない (Fig. 5). 古い時代のもの, 背弧側のものはとりわけ沈み込み成分が少なく, MORB や OIB に近い値を持ったものまで見つかる.

Ba, Rb, K と B で沈み込み成分の比較をした. 精度をあげたマッピングの結果, 海溝から内陸に入るに従って沈み込み成分が減少する島弧横断方向の変化が見られるのは, 九州南部だけで, しかもホウ素のみであった (Fig. 4). マントルの流体相におけるモビリティ (Mobility) が大きいホウ素のみで, 感度良く沈み込み成分の影響が見られることを確認した.

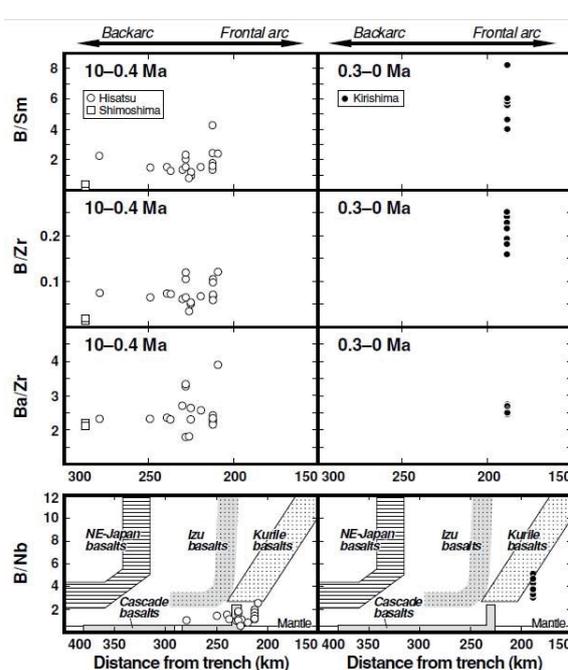


Fig. 4 南部九州火山岩の元素比の島弧横断方向の変化. 左図は1000万年前から40万年前, 右図は30万年前から現在までの変化を示す. プロットしているのは霧島, 肥薩火山岩類, 天草下島のデータである. 比較のため千島弧, 伊豆弧, 東北日本弧, キャスケード, マリアナ弧のデータを示す (Miyoshi et al., 2010 の図を引用).

5. まとめ

九州の火山岩について沈み込み成分を分析した結果, 以下のことがわかった.

- 1) フィリピン海プレートの沈み込みが始まった600万年前以降に沈み込み成分が観察される.
- 2) 火山フロントで沈み込み成分は顕著であるが, 背弧側ではほとんど認められない.
- 3) 他の島弧と比べると, 九州の火山岩は沈み込み成分が少ない. これは沈み込むプレートの年代が比較的若く, 熱いことを反映している.
- 4) 北部九州と南部九州の火山岩の沈み込み成分にもプレートの年代の違いの影響が見られ, 北部九州にはほとんど沈み込み成分を含まない火山岩が火山フロントに認められる.
- 5) ホウ素は最も感度の良い沈み込み成分元素である.

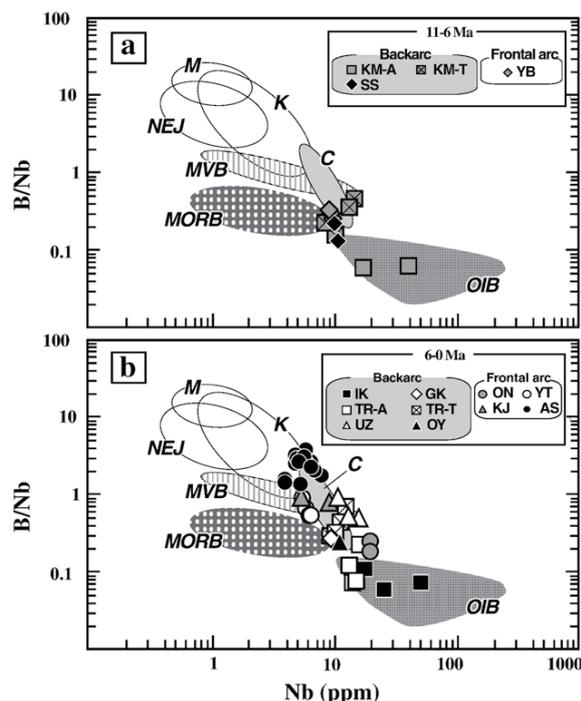


Fig. 5 ホウ素/ニオブ比対ニオブ含有量.  
 (a) 古い火山岩, (b) 新しい火山岩. 北部九州の火山岩組成と他の島弧火山岩の組成の対比を試みた. K:千島弧, M:マリアナ弧, NEJ:東北日本弧, MVB:メキシコ火山帯, C:キャスケイド, MORB:中央海嶺玄武岩, OIB:海洋島型玄武岩 (Miyoshi et al., 2008 の図を引用).

謝辞

中性子放射化分析を行う上で共同利用実験計画, 試料準備, 測定器利用などにおいて澤幡浩之氏, 川手稔氏, 石本光憲氏をはじめとする大学開放研究室の皆様には実験遂行にあたって多大のアドバイス, ご援助を受けました. 実験中には日本原子力研究開発機構の松江秀明博士のご指導を受けました, 分析方法に関して立正大学の福岡孝昭教授, 国立科学博物館の佐野貴司博士にご教示いただき, 分析結果に関しても議論していただきました. 皆様のサポートなくしては本研究の遂行は難しかったと思います. 深く感謝いたします.

6. 引用文献 (研究成果に含まれていないもの)

佐野貴司, 福岡孝昭, 長谷中利昭, 米沢仲四郎, 松江秀明, 澤幡浩之, 即発γ線による火山岩中ホウ素の分析: ケイ素を用いた内部標準法, RADIOISOTOPES, 47, 1998.

Sano T., T. Fukuoka, T. Hasenaka, C. Yonezawa, H. Matsue, and H. Sawahata, Accurate and efficient determination of boron content in volcanic rocks by neutron induced prompt gamma-ray analysis, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 239, 613-617, 1999.

7. 研究成果の公表

学会誌

Miyoshi, M., Shimono, M., Hasenaka, T., Sano, T., Mori, Y. and Fukuoka, T., Boron systematics of Hisatsu and Kirishima basaltic rocks from southern Kyushu, Japan. Geochemical Journal, 44, 359-369., 2010.

Chapman, N., Apted, M., Beavan, J., Berryman, K., Cloos, M., Connor, C., Connor, L., Hasenaka, T., Jaquet, O., Kiyosugi, K., Litchfield, N., Mahony, S., Miyoshi, M., Smith, W., Sparks, S., Stirling, M., Villamor, P., Wallace, L., Goto, J., Miwa, T., Tsuchi, H., Kitayama, K., Development of methodologies for the identification of volcanic and tectonic hazards to potential HLW repository sites in Japan -The Kyushu case study- NUMO (Nuclear Waste Management Organization of Japan) Report TR-09-02, 2009.

Miyoshi, M., Shimono, M., Hasenaka, T., Sano, T., Fukuoka, T., Determination of boron contents in volcanic rocks by prompt-gamma ray analysis: an application to magma genesis in Kyushu island, SW-Japan. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 278, 343-347, 2008.

Miyoshi, M., Nasu, T., Tajima, T., Kido, M., Mori, Y., Hasenaka, T., Shibuya, H., Nagao, K., K-Ar ages of high-magnesian andesite lavas from northern Kyushu, Japan. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 103, 183-191, 2008.

Miyoshi, M., Fukuoka, T., Sano, T. and Hasenaka, T., Subduction influence of Philippine Sea plate on the mantle beneath northern Kyushu, SW Japan: an examination of Boron contents in basaltic rocks. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 171, 73-87, 2008.

三好雅也, 長谷中利昭, 森康, 山下茂, 阿蘇カルデラ西部に分布する柄ノ木溶岩中にみられる組成不均質とその成因. 岩石鉱物科学, 日本岩石鉱物鉱床学会, 36, 15-29, 2007.

## 学会発表

Hasenaka, T., Coexistence of shield volcanoes and small cones from the Michoacan-Guanajuato volcanic field: their distribution, age, magma output rate, and composition of magmas. 250th anniversary of Volcan Jorullo's birth in Michoacan, Mexico. Morelia, Mexico, 2009

田村智弥, 長谷中利昭, 阿蘇火山中央火口丘群, 往生岳および中岳火山噴出物の岩石学的研究. 地球惑星科学関連学会, 2009年合同大会, 千葉幕張メッセ, 2009.

関口悠子, 長谷中利昭, 始良カルデラ火山に見られる3回のマグマ活動サイクル. 地球惑星科学関連学会, 2009年合同大会, 千葉幕張メッセ, 2009.

三好雅也, 新村太郎, 古川邦之, 長谷中利昭, 阿蘇火山における先カルデラ期から後カルデラ期へのマグマ組成の時間変化. 地球惑星科学関連学会, 2009年合同大会, 千葉幕張メッセ, 2009.

Miyoshi, M.; Hasenaka, T.; Ryan, J. G.; Atlas, Z. D.; Shimono, M.; Sano, T.; Fukuoka, T., Boron and trace element systematics of Quaternary basaltic rocks from Kyushu, Southwestern Japan, American Geophysical Union, Fall meeting, San Francisco, 2008.

Sekiguchi, Y. and Hasenaka, T., Existence of felsic and mafic magmas representing pre-caldera stage of Aira caldera volcano in southern Kyushu, Japan. American Geophysical Union, Fall meeting, San Francisco, 2008.

Miyoshi, M., Shimono, M., Hasenaka, T., Sano, T. and Fukuoka, T., Subduction influence of Philippine Sea plate on the mantle beneath Kyushu, SW Japan: An examination of boron contents in basaltic rocks. IAVCEI General Assembly, Reykjavik, Iceland, 2008.

Miyoshi, M., Shimono, M., Hasenaka, T., Sano, T. and Fukuoka, T., Subduction influence of Philippine Sea plate on the mantle beneath Kyushu, SW Japan: An examination of boron contents in basaltic rocks. 18th Goldschmidt Conference, Vancouver, Canada, 2008.

下野まどか, 三好雅也, 長谷中利昭, 福岡孝昭, 佐野貴司, 森康, 九州火山岩組成にみられる沈み込み成分の空間変化: 島弧下マントル組成へのフィリピン海プレートの寄与の度合い, 地球惑星科学関連学会, 2008年合同大会, 千葉幕張メッセ, 2008.

堀直之, 三好雅也, 長谷中利昭, 阿蘇中岳北東麓に分布する玄武岩質火砕流堆積物の岩石学的特徴, 地球惑星科学関連学会, 2008年合同大会, 千葉幕張メッセ, 2008.

関口悠子, 長谷中利昭, 始良カルデラ形成に至る前駆的なマグマ活動: 全岩化学組成および鉱物組成からの制約. 日本地質学会西日本支部総会, 熊本大学, 2008.

三好雅也, 下野まどか, 長谷中利昭, 新村太郎, 中部九州阿蘇地域に分布する玄武岩類のホウ素含有量の時間変化. 日本地質学会西日本支部総会, 熊本大学, 2008.

関口悠子, 長谷中利昭, 長岡信治, 始良カルデラ形成に至る前駆的なマグマ活動: マグマ混合の可能性, 日本火山学会秋季大会, 岩手大学, 2008.

Miyoshi, M., Shimono, M., Hasenaka, T., Sano, T., Fukuoka, T., Furukawa, K., and Shinmura, T., The evolving fluid flux from the subducting plate beneath Aso area: evidence from Boron in volcanic products. Cities on Volcanoes 5, Shimabara, Japan, 2007.

Shimono, M., Miyoshi, T., Fukuoka, T., M., Sano, T. and Hasenaka, T., Along-arc variation of Boron data: the influence of Philippine Sea plate on the composition of mantle beneath Kyushu, SW Japan arc. Cities on Volcanoes 5, Shimabara, Japan, 2007.

Hasenaka, T., Morinaga, M. and Miyoshi, M., Kusanrigahama pumice cone from Aso volcano, Kyushu, Japan: Petrological characteristics of pumice and coeval volcanic products representing one of the largest eruption after caldera-formation, Cities on Volcanoes 5, Shimabara, Japan, 2007.

Sekiguchi, Y., Hasenaka, T., Nagaoka, S. and Mori, Y., The transition of magma supply system between 100 and 29 ka at Aira caldera in southern Kyushu. Cities on Volcanoes 5, Shimabara, Japan, 2007.

Sekiguchi, Y., Hasenaka, T., Nagaoka, S. and Mori, Y., Precursory magma activities leading to Aira caldera-forming eruptions in southern kyushu, Japan, American Geophysical Union, Fall meeting, San Francisco, 2007.

関口悠子, 長谷中利昭, 長岡信治, 森康, 始良カルデラにおける  
100-29ka のマグマ供給システムの変遷, 火山都市国際会議  
5, 島原, 2007.

三好雅也, 下野まどか, 長谷中利昭, 佐野貴司, 福岡孝昭, 北部  
九州玄武岩類中のホウ素含有量の時間的・空間的变化. 日  
本鉱物科学会, 2007 年度年会, 東京大学, 2007.

Miyoshi, M., Shimon, M., Hasenaka, T., Sano, T. and Fukuoka, T.,  
Determination of boron contents in volcanic rocks by  
prompt-gamma ray analysis: an application to magma genesis in  
Kyushu island, SW-Japan. 12th International Conference on  
Modern Trends in Activation Analysis (MTAA-12), Tokyo, Japan,  
2007.

Miyoshi, M., Shimon, M., Hasenaka, T., Sano, T., Fukuoka, T. and  
Shinmura, T., Temporal changes of the subduction components  
in volcanic products from Aso area, SW Japan. 17th  
Goldschmidt Conference, Koln, Germany, 2007.

Shimon, M., Miyoshi, M., Fukuoka, T., Sano, T. and Hasenaka, T.,  
The influence of Philippine Sea plate on the composition of  
mantle beneath Kyushu, SW Japan arc: Along-arc variation of B  
data. 17th Goldschmidt Conference (Koln, Germany, 2007.

奈須隆志, 田島俊彦, 森康, 長谷中利昭, 渋谷秀敏, 長尾敬介,  
北部九州に産する高マグネシア安山岩の K-Ar 年代. 地球惑  
星科学関連学会, 2007 年合同大会, 千葉幕張メッセ, 2007.

関口悠子, 長谷中利昭, 長岡信治, 森康, 始良カルデラにおける  
100-29ka の噴出物の岩石学的特徴, 地球惑星科学関連学会,  
2007 年合同大会, 千葉幕張メッセ, 2007.

森永麻衣子, 長谷中利昭, 三好雅也, 森康, 阿蘇草千里ヶ浜火山  
噴出物の岩石学的特徴. 地球惑星科学関連学会, 2007 年合  
同大会, 千葉幕張メッセ, 2007.

三好雅也, 新村太郎, 荒川洋二, 長谷中利昭, 熊本県中部の木山  
変成岩類-御船層群境界部から見出されたピクライト質玄  
武岩. 地球惑星科学関連学会, 2007 年合同大会, 千葉幕張  
メッセ, 2007.

This is a blank page.

## 4. 放射化分析

## 4. Neutron Activation Analyses

This is a blank page.

4-1

中性子放射化分析による宇宙・地球化学物質の研究 (II)

Studies on Cosmo-geochemical materials by neutron activation analysis (II)

福岡孝昭<sup>1</sup>、斎藤裕子<sup>2</sup>、石本光憲<sup>3</sup>、楠野葉瑠香<sup>1</sup>、新藤智子<sup>1</sup>、三浦亜由美<sup>1</sup>、杉内由佳<sup>1</sup>、  
青木かおり<sup>1</sup>、嶋田有里奈<sup>1</sup>、宇野友則<sup>1</sup>、田澤雄二<sup>1</sup>

<sup>1</sup>立正大学地球環境科学部、<sup>2</sup>青山学院大学理工学部アイソトープ研究室、

<sup>3</sup>東京大学工学部大学開放研究室

Takaaki FUKUOKA<sup>1</sup>, Yuko SAITO<sup>2</sup>, Mitsunori ISHIMOTO<sup>3</sup>, Haruka KUSUNO<sup>1</sup>, Tomomi SHINDO<sup>1</sup>,  
Ayumi MIURA<sup>1</sup>, Yuka SUGIUCHI<sup>1</sup>, Kaori AOKI<sup>1</sup>, Yurina SHIMADA<sup>1</sup>,  
Tomonori UNO<sup>1</sup> and Yuji TAZAWA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Geo-environmental Science, Rissho University,

<sup>2</sup>Isotope Laboratory, Faculty of science and technology, Aoyama Gakuin University,

<sup>3</sup>The Inter-University Laboratory of the Joint Use of JAERI Facilities, the University of Tokyo.

I. はじめに

本研究は隕石、宇宙塵、火山灰、河川砂を試料とし、宇宙化学、火山学、環境化学の分野の研究を目的としている。ここでは、これらのうち、隕石の落下年代測定に関連した研究、宇宙塵の降下量についての研究、域秩父地方荒川上流域の地球化学図作成についての研究について報告する。

II. 南極 HED 隕石のペアリング

II- 1. はじめに

本研究の最終的な目的は、隕石の落下回数が定常的であったか、ある時期に集中したか(隕石の落下回数の時間変化)を知ることである。隕石は母天体に他の隕石が衝突することで生じるので、隕石の落下回数の時間変化は母天体におこった衝突の時期と関係すると考えられる。試料は、南極で採集された HED 隕石(小惑星 Vesta が起源だといわれている howardite, eucrite, diogenite 隕石の総称、以下南極 HED 隕石と呼ぶ)を用いる。これまでに、47 個の南極 HED 隕石について落下年代測定を目的に宇宙線生成核種である <sup>26</sup>Al (半減期  $7.1 \times 10^5$  年)を測定した。

ところで、隕石は大気圏突入時や地表面に衝突したときにいくつか壊れることがある。したがって、実際に隕石が落下した回数は採集された数よりもずっと少ないと考えられる。本研究の目

的である隕石の落下回数の時間変化をみるには、落下年代を求めた隕石試料について真の落下回数を知る必要がある。そこで、隕石の「ペアリング」が必要になる。ペアリングとは、本来一個である隕石が地球に突入したときに複数に壊れてしまったもの同士を同定することである。ペアリングの手法として、隕石の鉱物の存在度、全岩または鉱物の化学組成、宇宙線照射年代、採集地点などの対比が用いられる。本研究では、<sup>26</sup>Al 含有量と主成分化学組成(Mg, Ca)によるペアリングを行ったので報告する。

II - 2. 本研究におけるペアリングの基準

本研究における <sup>26</sup>Al, Mg, Ca 含有量に基づいたペアリングの基準は以下の通りである。

[<sup>26</sup>Al 含有量] <sup>26</sup>Al の生成量は、地球に落下した年代、宇宙線の標的になる元素組成、宇宙線の照射条件などで変化する。したがって、同一の隕石であれば <sup>26</sup>Al が生成される条件が同じなのでその量は一定であると考えられる。ただし、同一の隕石でも遮蔽効果などの照射条件で <sup>26</sup>Al 含有量に 15%程度のばらつきが生じることがあるので、本研究では 15%の範囲内で一致したものをペアとした。

[主成分化学組成] HED 隕石の母天体は、溶融して分化しているので、場所によって化学組成が異なる。主成分元素のなかでは、Mg と Ca は分

JRR-3、PN-1、PN-3、JRR-4、HR、S パイプ、T パイプ、放射化分析(宇宙・地球化学分野)

化過程による含有量の変化がわかりやすい。本研究では、Mg、Ca 含有量が計数誤差 ( $2\sigma$ ) 範囲内で一致したものをペアとした。

II - 3. 隕石の  $^{26}\text{Al}$ 、Mg、Ca の分析

隕石の  $^{26}\text{Al}$  含有量は AMS (加速器質量分析) 法で測定を行った。AMS 法の試料精製法は Kusuno et al. (2007) に従った。AMS 法による  $^{26}\text{Al}$  含有量の測定は MALT (Micro Analysis Laboratory, the University of Tokyo) で行った。Mg、Ca 含有量は INAA で分析した。中性子照射、 $\gamma$  線測定は日本原子力研究機構 JRR-3M 炉内実験室で行った。

II - 4. 47 個の南極 HED 隕石のペアリング

8 個の howardite 隕石、24 個の eucrite 隕石、15 個の diogenite 隕石をそれぞれ、 $^{26}\text{Al}$ 、Mg、Ca 含有量、に基づいてペアリングを行った。最終的に、本研究の結果に文献のペアリングデータを合わせたペアリングを行った。

[howardite 隕石] 3 試料 (A:  $^{26}\text{Al}$  含有量が低い試料、C: Mg に富んだ試料、D: Ca に富んだ試料) を除く 5 試料については  $^{26}\text{Al}$ 、Mg、Ca 含有量では同一のペアであることがわかった (図 II - 1)。

[eucrite 隕石]  $^{26}\text{Al}$  含有量に基づく、2 つのペアにわかれた。24 試料はどれも似た Ca、Mg 含有量を示したので、 $^{26}\text{Al}$  含有量によるペアリングに基づき 2 ペア (A、B) とした (図 II - 2)。

本研究の結果に、鉱物組成、鉱物の化学組成、 $^{81}\text{Kr}$  年代に基づいた文献のペアリングデータ

(Delaney et al., 1983; Takeda, 1991; Miura et al., 1993; NIPR, 1995) を合わせたところ (表 II -1)、最終的に 7 ペアになった。

[diogenite 隕石] 15 試料は主に、Mg に富んだ試料、Ca に富んだ試料の 2 つにわけることができた。1 試料だけが明らかに低い  $^{26}\text{Al}$  含有量を示したので、3 つ (A、B、C) に分類した (図 II - 3)。

本研究の結果に鉱物の存在度、鉱物の化学組成に基づいた文献のペアリングデータ (Delaney et al., 1983; Takeda, 1991; NIPR, 1995) を合わせると (表 II -2)、最終的に 3 ペアになった。

II- 5. まとめ

47 個の南極 HED 隕石について  $^{26}\text{Al}$ 、Mg、Ca を利用したペアリングを行い、文献のペアリングデータもふまえると最終的に 14 個のペアにわけることができた。本研究のペアリングの結果に隕石の照射年代、遮蔽効果、微量元素組成などのデータを加えることで、より信頼性の高いペアリングを決定することができると思われる。この結果から、落下回数の時間変化をみるには、統計上 100 個以上の隕石試料について落下年代を求める必要があると考えられる。

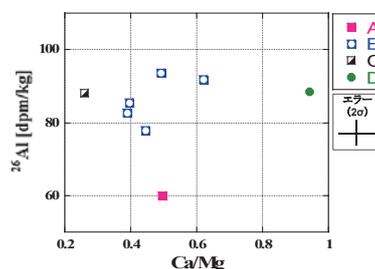


図 II-1.  $^{26}\text{Al}$ 、Mg、Ca 含有量に基づく南極 howardite 隕石のペアリング

8 個の南極 howardite 隕石は A、B、C、D に分類できる。

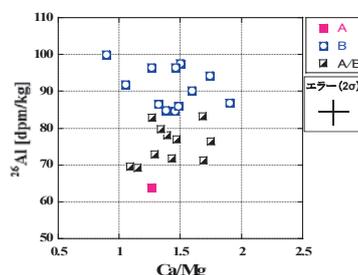


図 II-2.  $^{26}\text{Al}$ 、Mg、Ca 含有量に基づく南極 eucrite 隕石のペアリング

24 個の南極 eucrite 隕石は A、B に分類できる。A/B は A と B ともつかないことを示す。

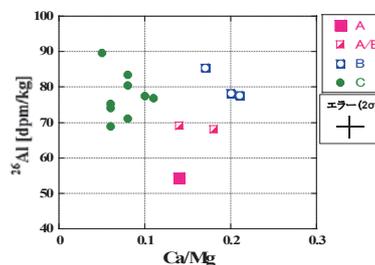


図 II-3.  $^{26}\text{Al}$ 、Mg、Ca 含有量に基づく南極 diogenite 隕石のペアリング

15 個の南極 diogenite 隕石は A、B、C に分類できる。A/B は A と B ともつかないことを示す。

表 II-1. <sup>26</sup>Al, Mg, Ca, 文献のペアリングに基づく南極 eucrite 隕石のペアリング

meteorite name	<sup>26</sup> Al, Ca, Mg content <sup>*1</sup>	Mineral Chemistry <sup>*2</sup>	<sup>81</sup> Kr age <sup>*3</sup>	Lithology <sup>*4</sup>
Y-790122	A/B		△	polymict
Y-790260	A/B	○	△	polymict
Y-790266	A	○	△	polymict
Y-791186	A/B	■	◆	monomict
Y-74159	B	●	▲	polymict
Y-74450	B	●	▲	polymict
Y-75011	A/B	●	▲	polymict
Y-75015	A/B	●	▲	polymict
Y-790007	B	●	▲	polymict
Y-790020	B	●	▲	polymict
Y-793548	B	●	▲	polymict
Y-792510	A/B	■	◆	
Y-792769	A/B	☆	▽	polymict
Y-793164	B	☆	▽	
Y-791826	A/B		◇	
Y-791960	B	□	◇	
Y-82091	B		◇	
Y-793591	A/B			
Y-794002	B			
Y-82066	B			
Y-82082	A/B			
Y-793547	B			polymict
Y-794043	A/B		◎	monomict
Y-791195	B			cumulate

\*1 This work. \*2 Takeda (1991). \*3 Miura et al (1993). \*4 NIPR (1995)

表 II-2. <sup>26</sup>Al, Mg, Ca, 文献のペアリングに基づく南極 diogenite 隕石のペアリング

Meteorite name	<sup>26</sup> Al, Ca, Mg content <sup>*1</sup>	Mineral Chemistry	Lithology <sup>*4</sup>
Y-791194	A		
Y-791199	A/B	a <sup>*2,3</sup>	A
Y-791000	A/B	a <sup>*2,3</sup>	A
Y-791422	B	a <sup>*2,3</sup>	A
Y-791200	B	a <sup>*2,3</sup>	A
Y-75032	B	a <sup>*2,3</sup>	A
Y-74037	C	b <sup>*2</sup>	B
Y-74097	C	b <sup>*2</sup>	B
Y-74013	C	b <sup>*2</sup>	B
Y-74136	C	b <sup>*2</sup>	B
Y-692	C	a <sup>*2,3</sup>	
Y-74125	C	a <sup>*2,3</sup>	
Y-74010	C	a <sup>*2,3</sup>	
Y-74011	C	a <sup>*2,3</sup>	
Y-74648	C	a <sup>*2,3</sup>	

\*1 This work. \*2 Takeda (1991). \*3 Delaney et al (1983).

\*4 NIPR (1995), A: characteristic granoblastic texture; B: characteristic intermediate composition between diogenites and eucrites.

### III. 南極ドーム Fuji 切削氷からの宇宙塵回収

地球外粒子である宇宙塵の起源は、主に彗星や小惑星と考えられている。その宇宙塵の地球への降下量は、年間 10<sup>4</sup>~10<sup>6</sup> トンと言われている (Barker and Anders, 1968)。これだけ大量に降下している宇宙塵が過去にどのような時間変化をしていたかを求めることは太陽系の進化を知る上では重要なテーマであり、過去に彗星や小惑星の接近があった時期を知ることができる。ドーム Fuji では、地形上積もった雪が垂直に堆積している。そのため、氷床コアの長さから年代を追うことが可能である。ここでは、最終目的を達成するための第一段階として宇宙塵を氷床から回収することを目的とした。ドーム Fuji コアは降下量を求める上で有用な試料であるが、多くの古環境情報を保持しているため、すべて用いることはできない。そこで掘削時に同じ深度からかき出される削りカスの塊である切削氷 (深さ 1700m の約 40kg) を用いた。

切削氷には大量の地球起源粒子が含まれている (表 III-1)。これらと宇宙塵を効率よく分別しながら回収していくための回収法を考案した。

切削氷は国立極地研究所冷凍室 (-20℃) で保管されていた。これを粗く砕き、急激な氷の密度変化で宇宙塵が壊れないように、立正大学のサンプル保管室 (室温 3℃) でゆっくり自然融解させた。融解水を穴径 8.0 μm のポリカーボネートフィルターで吸引ろ過した。この段階で掘削時に混入した不凍液 (酢酸ブチル) は水とともに除去された。固形物の残ったフィルターを、水の入ったビーカーに入れ超音波洗浄器を用いて、固形物をフィルターから剥離した。固形物をビーカー中でデカンテーションを 60、30、20 秒と 3 回行い浮遊物 (主に繊維、木屑) を取り除いた。最後に 10 秒間のデカンテーションを行い、沈降物と浮遊物をそれぞれ回収した。宇宙塵は金属鉄を含んでいるため、沈みやすいと考え沈降物からの回収を第一に試みた。沈降物を比重 3.3 のヨウ化メチレンで重液分離を行った後、磁性による分離 (ハンドマグネット) に着く: 有、着かない: 無) を行った。

表 III - 1. 本研究で回収したドーム Fuji 切削氷中の固体粒子の種類と性質

	起源	比重	磁性 <sup>1)</sup>	形状	サイズ	存在比(%)
宇宙塵(石質)	彗星・始原的隕石母天体 分化した隕石の母天体	~2.2 ~2.1	有 無?	不定形または 球粒	<1mm	<1 ?
地球物質						
繊維	手袋・衣類	<1.0	無	繊維状	5-20mm	20
木くず・紙片	ダンボール・木箱	0.4-1.1	無	木片・紙切れ	1-15mm	30
スス・炭	発電機	0.4-1.0	無	球粒?不定形	<1mm-20mm	<1
亜鉛メッキ片	掘削ワイヤーのメッキ	7.1	無	薄板状	<5mm	10
鉄粒子	宇宙塵?・掘削機の破片	7.8	有	球粒または 薄板状	<5mm	10
砂粒	岩石(鉱物・ガラス)	1.9-2.3 5.2	大半は無 有(磁鉄鉱)	不定形?	<1mm	30

<sup>1)</sup>磁石に付くか付かないかで判断した。分化した宇宙塵は不明。

宇宙塵が集まりやすいフラクシオンから宇宙塵と思われる粒子を実体顕微鏡下でハンドピックした。

ハンドピックした粒子を SEM/EDS で形態観察と定性分析を行った。Fe, Ni, Si, Mg, S が確認できた粒子を INAA(機器中性子放射化分析)で親石元素(Al, Ti, Ca, V, Mg, Cr, Mn, Na)、希土類元素(La, Sm, Eu, Yb, Lu, Sc)、親鉄元素(Ir, Fe, Co, Au)を分析した。

Au と Ir は宇宙物質であるか否かを判定するのに重要な元素であるが、両方の元素を確認できた試料がなく、かつ全体的に値が低い傾向となった。ハンドピックした全ての粒子には SEM/EDS により掘削ワイヤーのメッキに使われている Zn のピークが確認できた。Au, Ir はこの Zn による汚染から来た可能性も考えられる。したがって本研究で回収・分析された粒子が宇宙塵であるという確証は得られなかった。

以上、最終目的にはそれぞれ到達しなかったが、基礎的な情報は得ることができた。今後も続けていく計画である。

#### IV. 秩父、荒川上流域の地球化学図

##### IV-1 立正大学における地球化学図作り

地球化学図は地殻表層における元素の濃度分布を示すもので、自然環境の化学的バックグラウンドの情報を得ることができ、人為的環境変化を評価する上での指標となる。すなわち、地球化学図から自然(地質)情報、資源としての情報、環境汚染情報を得ることができる。

地球化学図の作成には、約 1 km<sup>2</sup> に 1 地点の河川砂を採取し、種々の化学分析を行い、その分析結果を元素ごとに地図化していく。

立正大学地球環境科学部宇宙地球化学研究室では、2000 年度から、埼玉県西部に位置する秩父地方の荒川上流域(図 IV-1)における地球化学図を作成してきた。化学分析法としては蛍光 X 線分析(XRF)、中性子放射化分析(INAA)、即発γ線分析(PGA)、レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析(LA-ICP-MS)で合計 47 元素を分析している(青木・他 2009)。

ここでは、2007~2009 年度に採取した 189 試料を INAA で分析した結果を中心に報告する。

##### IV-2 結果と考察

IV-図 2 に Cr の地球化学図を XRF で得られた Mg と Ni の地球化学図とともに示した。IV-図 3 には Au, As, Sb の地球化学図を示した。これらの地球化学図には 2006 年度以前の結果も含めて示した。

IV-図 2 でわかるように、これら 3 元素の分布は類似している。これら 3 元素は苦鉄質マグマに多く含まれている元素で、この地域の地質図(IV-図 1)を詳細に見ると、これら 3 元素の濃度が高い場所には苦鉄質溶岩がわずかであるが存

在している。すなわち地質情報を示している。

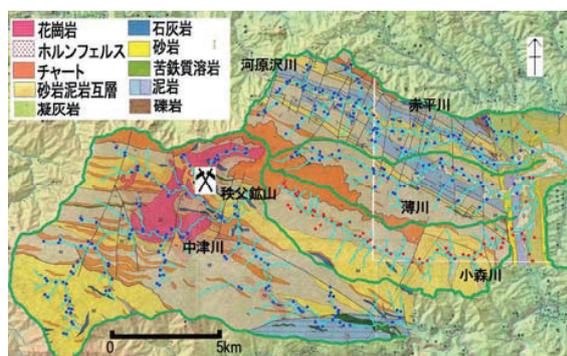
Au が最も高濃度である地点 (図IV-3) は、かつて金が採鉱されていた場所 (秩父鉱山) である。注目すべきは Au の濃度が高いところは As, Sb も高濃度であることである。これら 3 元素が高濃度である地域 (秩父鉱山) は花崗岩マグマが貫入した場所 (図IV-1) であり、熱水鉱床として説明できる。3 元素は類似の挙動をとることがわかった。

環境情報として重要な Hg の分析法として INAA が最も優れていると考えられる。Hg はきわめて揮発性が強い元素で、分析の過程で加熱すると容易に揮発して、少なくとも一部が失われてしまうので、正しい分析値を得ることが困難である。

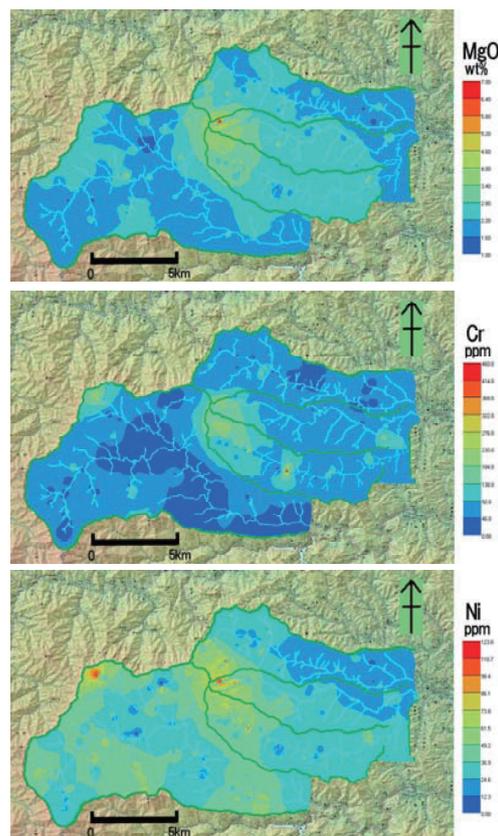
INAA では原子炉で放射化する時に温度が上がるが、密封されているので、Hg が揮発して失われることはない。INAA 用試料の前処理では加熱をいっさいせず、自然乾燥試料を分析に用いた。本研究では、Hg を高濃度で含む Allende 隕石粉末を標準試料とすべく、Hg 標準溶液を用いて値づけを開始した。残念ながら (?) これまでのところ Hg を含む河川砂はまだ存在していない。

#### IV-3. 今後の地球化学図作り

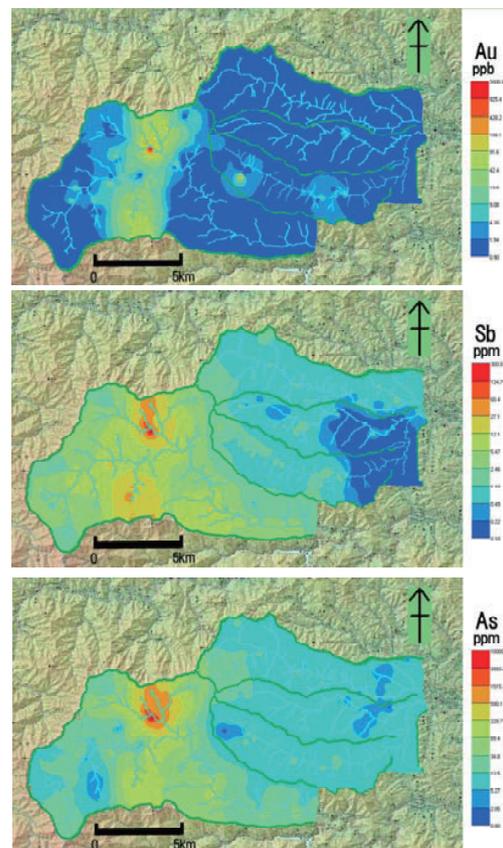
立正大学における地球化学図作りは、荒川の上流から中流域に移動してきている。この化学図作りは今後も続ける計画である。立正大学が存在する熊谷までは、まだかなりの距離がある。これからは人為的な環境情報が得られるようになるかもしれない。人が多く居住する地域の試料採取は、河川水の臭いが下水的になってきて、汚れた水の中での試料採取は有難いことではない。



図IV-1. 荒川上流域の地質図と試料採取地点



図IV-2. Cr、Mg、Ni の地球化学図



図IV-3. Au、As、Sb の地球化学図

JRR-3、PN-1、PN-3、JRR-4、HR、S パイプ、T パイプ、放射化分析 (宇宙・地球化学分野)

謝辞

JRR-3M、PN-3 照射、 $\gamma$ 線測定にあたって、原子力機構の鬼澤孝治氏に多大なご協力を頂きました。放射化された多くの試料の $\gamma$ 線測定にあたっては青山学院大学の永田恭子氏に大変お世話になりました。本研究全体にわたって、東京大学開放研究室の方々にお世話になりました。ここに記してこれらの方々に深く感謝する次第です。

成果の公表

新藤智子・福岡孝昭・青木かおり・石本光憲 (2008)  
「高濃度 Mg、Cr 地点の発見と Pb 人為汚染の可能性－荒川上流薄川流域の地球化学図」2008 年度日本地球化学会第 55 回年会.

新藤智子・福岡孝昭 (2007)「荒川上流中津川・河原沢川・赤平川流域の地球化学図」2007 年度日本地球化学会第 54 回年会.

三浦亜由美、宇野友則、福岡孝昭 (2008)「ドーム Fuji コア切削氷からの宇宙塵回収」平成 20 年度極域気水圏・生物圏合同シンポジウム.

H. Kusuno, T. Fukuoka, H. Kojima, H. Matsuzaki (2009) “Grouping of Yamato HED meteorites based on  $^{26}\text{Al}$  contents.” The Thirty-second Symposium on Antarctic Meteorites.

H. Kusuno, T. Fukuoka, H. Kojima, H. Matsuzaki (2009) “GROUPING OF YAMATO HED METEORITES BASED ON  $^{26}\text{Al}$  CONTENTS AND CHEMICAL COMPOSITIONS.” 72nd Annual Meeting of the Meteoritical Society.

福岡孝昭・青木かおり・楠野葉瑠香 (2009)「奥秩父荒川上流の地球化学図－立正大学での地球化学図作り」日本惑星科学連合 2009 年大会.

福岡孝昭・青木かおり・楠野葉瑠香 (2009)「河床堆積物の化学分析に基づく地球化学図の作成マニュアルと今後の展望」立正大学 地球環境研究、第 11 号、227-238.

楠野葉瑠香、福岡孝昭、松崎浩之、小島秀康 (2009)「 $^{26}\text{Al}$  含有量化学組成に基づいた南極やまと HED 隕石のペアリング」第 11 回日本 AMS シ

ンポジウム.

楠野葉瑠香、福岡孝昭、松崎浩之、小島秀康 (2009)「 $^{26}\text{Al}$  含有量による南極やまと HED 隕石のペアリング」第 11 回日本 AMS シンポジウム.

## 4-2

中性子放射化分析法による隕石中の<sup>53</sup>Mnの定量(II)Determination of <sup>53</sup>Mn in Meteorites by Neutron Activation Analysis (II)

首都大学東京大学院理工学研究科分子物質化学専攻 大浦泰嗣

## 1. はじめに

隕石は宇宙空間を飛行している間に宇宙線の照射を受け、核反応によりさまざまな核種が生成する。この生成物として、半減期が長い放射性核種(<sup>10</sup>Be, <sup>26</sup>Al, <sup>36</sup>Cl, <sup>53</sup>Mn など)や希ガス安定核種を宇宙線生成核種として隕石中で検出することが可能である。これらの宇宙線生成核種を利用して、宇宙線照射年代や、地球に落下した年代を得ることができる。また、複数の核種の濃度から、その隕石の落下前の大きさや、宇宙線照射環境を推定することも可能である。

宇宙地球化学などに利用される半減期が10万年から100万年オーダーの宇宙線生成放射性核種の多くは、加速器質量分析(AMS)法を用いて定量されている。国内のAMS施設では、<sup>10</sup>Be, <sup>14</sup>C, <sup>26</sup>Al, <sup>36</sup>Clが測定可能であるが、<sup>53</sup>Mnは国内では不可能で、海外においても、<sup>53</sup>Mnを測定可能なAMS施設は非常に限られている。

本研究は、AMS法で測定できない宇宙線生成放射性核種や、希ガス以外の宇宙線生成安定核種の中で、中性子放射化分析法により定量可能な<sup>53</sup>Mnと<sup>45</sup>Scに注目した。また、<sup>36</sup>Clを用いた研究に関連して、分析試料の元素組成を中性子放射化分析法により求めた。

2. マンガン (<sup>53</sup>Mn, <sup>55</sup>Mn)

1836年にナミビア共和国で発見された鉄隕石ギベオンは、総重量が26,000kg以上あり、この隕石は宇宙空間で大きかったと予想できる。この隕石中の宇宙線生成核種、<sup>10</sup>Be, <sup>26</sup>Al, <sup>36</sup>Clならびに<sup>3,4</sup>Heが系統的に隕石表面から深部まで測定されているが、<sup>53</sup>Mnのデータは少ない。最近、非常に表面から深いと思われる試料が見つかったが、高感度である希ガス同位体測定も限界に近く、核破砕標的である鉄の質量数に近く、より生成率の高い<sup>53</sup>Mnの測定に期待がもたれる。

そこで、放射化分析法により、これまでの定量限界より低い極微量<sup>53</sup>Mnを定量するための準備として、前採択期間では、<sup>53</sup>Mn濃度が196 dpm/kgから8.3 dpm/kgまでの3試料の定量を行った。今期はより低濃度である0.03 dpm/kgと予測される濃度までの試料の分析を試みた。

鉄隕石試料をMn担体とCl担体とともに溶解後、塩素をAgClとして分離した。この塩素フラクションは、加速器質量分析法による<sup>36</sup>Clの定量に供した。塩素を分離した残りの溶液からイソプロピルエーテルによる溶媒抽出により鉄を除去した後、陰イオン交換と陽イオン交換によりMnを精製した。精製したMnはAl箔上に滴下・乾燥し、JRR-3 DR孔にて中性子を1運転サイクル照射した。照射後、陽イオン交換と陰イオン交換によりさらに精製した後、 $\gamma$ 線を測定した。Mnの化学収率は、 $\gamma$ 線測定試料をJRR-3 PN1で3分間照射した再放射化法により求めた。

本定量法は、<sup>55</sup>Mn(n, 2n)<sup>54</sup>Mn反応の妨害を受ける。そのため、この妨害反応の寄与を小さくするために、Mn単体の量を従来の1/10である10 $\mu$ gとして化学分離を行った。担体量を減らしても収率良くMnを分離回収できることは<sup>54</sup>Mnトレーサーを用いて予め確認した。

<sup>53</sup>Mn濃度が200 dpm/kgから0.03 dpm/kgであると推定される6試料の定量を行ったが、1.1 dpm/kg以下と推定される4試料は化学収率が100%を大きく越え、定量できなかった。同時に行った操作ブランクで検出されたMnは0.04 $\mu$ gであり、収率が100%を越えた原因が操作中の汚染である可能性は低い。よって、鉄隕石に元々含まれていたMnの影響が考えられる。Mnは地球化学的親石元素であるため鉄隕石中の濃度は非常に低いと考えられるが、正確なMn濃度はほとんど報告されていない。最深部試料の<sup>53</sup>Mn定量のためには、さらにMn担体量を減らす必要があるため、

JRR-3 DR, JRR-3 HR, JRR-3 PN1, JRR-3 PN3, JRR-4 T パイプ, 放射化分析(宇宙化学的試料)

鉄隕石中に含まれている Mn 濃度を正確に知る必要がある。そこで、極微量  $^{53}\text{Mn}$  の正確な定量のために、鉄隕石中の Mn 濃度定量を開始した。

放射化分析法を含め機器分析法では、大量の鉄マトリックスが極微量 Mn の定量を妨害するため、あらかじめ試料から Mn を定量的に分離する必要がある。 $^{53}\text{Mn}$  定量のための化学分離操作法は、Mn の化学収率が常に 100%では無かったため、定量的に、かつ、操作中の Mn 汚染をできる限り小さくする事ができる新たな化学分離操作法を、藤本ら<sup>1)</sup>の方法を参考にして放射性トレーサ ( $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ) を用いて検討した。その結果、次の操作方法とした。

試料をフッ酸に溶解後、2M HF 溶液として陽イオン交換樹脂カラム (8mL) に通す [鉄は吸着せず、Mn, Co, Ni は吸着する]。水を流してカラム中の HF を流出させたのち、8M HCl 24mL で Mn を溶離する [Co と Ni も溶離される]。この Mn フラクションを蒸発乾固後、2-プロパノール-塩酸 (1:2) 混合溶液 12mL に溶解し、陰イオン交換樹脂カラム (8mL) に通す [Ni は吸着しない]。8M HCl 24mL で Mn を溶利する [Co は溶離されない]。

この方法を鉄隕石模擬試料 (Fe+Ni+Co) に対して 3 回行った時の Mn 等の回収率を表 1 に示す。

表 1 回収率 [%]

	Mn*1	Co*1	Cr*1	Fe*2	Ni*2
1	97	<0.1	<6.1	$10.5 \times 10^{-5}$	11
2	103	<1.2	<5.5	$9.9 \times 10^{-5}$	32
3	99	<1.2	<4.7	$21.6 \times 10^{-5}$	15

\*1 放射性トレーサによる測定

\*2 ICP 発光分析による測定

3 回の実験で常に Mn を定量的に回収できたとともに、Fe をほとんど除去できたが、数 10% の Ni を除去できなかった。分離した Mn は INAA ( $^{55}\text{Mn}$  (n,  $\gamma$ )  $^{56}\text{Mn}$ ) により定量することを計画している。 $^{56}\text{Fe}$  (n, p)  $^{56}\text{Mn}$  の妨害を低く抑えるため、Cd 比の高い JRR-3 PN3 での照射が望ましい。PN3 で 5 分間照射すると、Mn の感度は  $194 \text{ cps}/\mu\text{gMn}$ 、鉄

の妨害反応は最大で  $2.0 \text{ cps}/\text{mgFe}$  であった。Mn 濃度が 1ppb である鉄隕石を 1g 用いた時、この Fe の除去率で、JRR-3 PN3 で照射すると、Fe の妨害は 1%程度となり、十分 Mn を定量できるレベルまで Fe を除去できたと考えられる。Ni の除去が不十分であったが、INAA では深刻な妨害にはならないと予測される。

今後は、INAA において妨害する可能性のある他の微量元素の除去率、操作ブランク、中性子照射時の試料包装材のブランクを調べ、Mn の定量限界を調べていく。

### 3. スカンジウム ( $^{45}\text{Sc}$ )

鉄隕石ギベオンは、現在までに、400 km にもおよぶ広範な地域から総計 21 トンの破片が見つかっている。本田らは、ギベオン隕石の破片を多数収集し、希ガス同位体や  $^{10}\text{Be}$  などの宇宙線生成核種濃度の系統性を調べた。その結果、希ガスを用いた宇宙線照射年代により、破片を 2 グループに分類できることがわかった。2 つの異なる照射年代が得られる原因として、i) 多段階照射を経験した、ii) 大気中の飛行時間が長かったため希ガスの一部が揮発した、の 2 つが考えられる。原因 ii) の希ガスの揮発の有無を調べるには、揮発しにくい宇宙線生成安定核種を調べてみればよい。一般に、石質隕石中の希ガス同位体以外の宇宙線生成起源の安定核種は検出が困難である。しかし、鉄隕石では、親石元素存在度が非常に小さいため、これらの同位体が宇宙線起源として検出されている。その中で、 $^{45}\text{Sc}$  は Wänke により初めて定量され、その濃度は  $^4\text{He}$  濃度とよい相関があることが報告されている。そこで、ギベオン隕石中の  $^{45}\text{Sc}$  濃度を調べた。

ギベオン隕石の 8 個の破片 (1~2g) の表面を希硝酸で洗浄後、JRR-4 TB パイプにて 1 時間、または、JRR-3 HR-1 孔にて 2 時間の中性子照射を行った。照射後、地球起源の Sc を十分除去するために、さらに希硝酸で表面を洗浄した。スカンジウム担体とともに希硝酸で試料を溶解後、4M 塩酸溶液とし、メチルイソブチルケトンにより鉄を溶媒抽出により除去した。除去しきれなかった鉄をアスコルビン酸で  $\text{Fe}^{2+}$  に還元後、TRU 樹脂 (6 mL) を用いた抽出クロマトグラム (4M HCl で吸着、1M HCl で溶離) により Sc を分離した。酒石酸スカンジウ

ムとしてガンマ線を測定後、重量法により化学収率を求めた。なお、TRU樹脂を用いた抽出クロマトグラムでの元素の挙動は、予め放射性トレーサを用いて調べた。図1に示す通り、抽出クロマトグラムにより、<sup>46</sup>Scのγ線測定を妨害すると考えられるFe(II), Co, IrからScを十分分離できることがわかる。

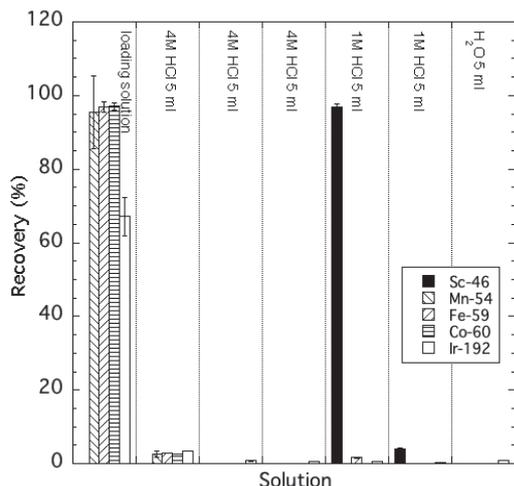


図1 Sc, Mn, Fe(II), Co, Irの塩酸系での抽出クロマトグラム溶出挙動。

本研究で、0.0064 ppb~0.11 ppbの<sup>45</sup>Sc濃度を求めた。図2に<sup>4</sup>He濃度と<sup>45</sup>Sc濃度の相関を、Honda et al.<sup>2)</sup>による1つのギベオン隕石とギベオン以外の鉄隕石によるデータとともに示した。本研究では、異なる照射年代を示すギベオン隕石の破片を用いた。図2でG1と示した2つは $3 \times 10^8$ 年

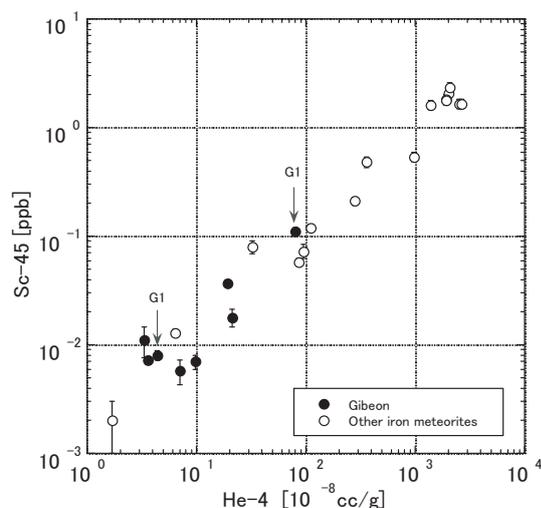


図2 鉄隕石での<sup>4</sup>Heと<sup>45</sup>Sc濃度の相関

の照射年代を示す試料で、その他はG1よりも1/20程度短い年代を示す試料(G2とする)である。<sup>45</sup>Scと<sup>4</sup>Heの相関において、G1とG2に系統的な差は見られず、G1とG2ともにギベオン以外の他の鉄隕石で見られる相関とよく一致した。ギベオン隕石に観測される照射年度の違いは少なくとも希ガスの損失によるものではないと結論できる。

#### 4. 塩素 (<sup>36</sup>Cl)

宇宙線生成核種の1つである<sup>36</sup>Cl(半減期30万年)は、金属相中では主にFeやNiの核破砕反応によって生成され、特に南極隕石の落下年代測定に用いられている。また、ケイ酸塩相中ではFeとNiのほかにもKやCaなどの核破砕反応や、<sup>35</sup>Clの中性子捕獲反応によっても生成される。陽子による核破砕反応の<sup>36</sup>Cl生成励起関数は標的元素ごとに系統的に変化しているため、(n, γ)反応も含めて隕石中での各元素からの<sup>36</sup>Cl生成率を求めることで、宇宙線照射環境について深く議論できると考えられる。そこで各標的元素ごとの<sup>36</sup>Cl生成率を求めた。

Gold Basin隕石を2断片と、Gao隕石1断片を砕いて粉末状にし、磁石でケイ酸塩相と金属相に分離した。得られたケイ酸塩相はさらに硝酸で処理することにより酸可溶相と不溶相に分けて、各試料で6つの相を得た。これらの<sup>36</sup>Cl濃度を筑波大学タンデム型加速器を用いた加速器質量分析法により定量した。また、標的元素濃度を中性子放射化分析法(JRR-3 PN3 10秒ならびにJRR-3 HR孔 10分)と光量子放射化分析法により定量した。

どの隕石断片でも、ケイ酸塩の硝酸可溶相で<sup>36</sup>Cl濃度が最も高かった。Welten et al.<sup>3)</sup>は、Gold Basin隕石15断片中の宇宙線生成核種濃度を報告しているが、今回定量した<sup>36</sup>Cl濃度はそれらと同様の傾向を示した。Welten et al.はモデル計算も用いて、核破砕反応と中性子捕獲反応からの寄与をそれぞれ推定したが、本研究では<sup>36</sup>Clが寄与の大きなCl, (K + Ca), (Fe + Ni)の元素群からのみ生成されると仮定して、実験値のみから生成率を推定した。得られた<sup>36</sup>Cl生成率は、Welten et

a1. による核破碎反応と中性子捕獲反応の相関とほぼ一致した。よって、本法による生成率の推定値は妥当であると考えられる。(n,  $\gamma$ )による寄与が系統的に少し高くなっている様でもあるが、本法により得られる<sup>36</sup>Cl生成率の値は、Cl濃度に大きく依存するので、より正確なCl濃度を求める必要がある。今後、Gold Basin隕石の新たな2断片に対して同様に<sup>36</sup>Cl生成率を求め、照射環境の推定を試みていく。

#### 参考文献

1. 藤本・志村, 分析化学 50, 175-182 (2001).
2. M. Honda et al., Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites 1, 197 (1988).
3. K. C. Welten et al., Meteor. Planet. Sci. 38, 157-173 (2003).

#### 成果の公表

- ・石質隕石中の<sup>36</sup>Cl生成率: 大浦泰嗣, 山崎俊輔, 橋詰二三雄, 海老原充, 戸崎裕貴, 笹公和, 長島泰夫, 高橋努, 松四雄騎, 玉理美智子, 末木敬介, 松村宏, 別所光太郎, 三浦太一, 第51回放射化学討論会(2007)
- ・Cosmogenic Histories in Gibeon and Campo Del Cielo Iron Meteorites: M. Honda, K. Nagao, K. Bajo, H. Nagai, Y. Oura, K. Nishiizumi, 71st Annual Meetings of the Meteoritical Society(2008)
- ・鉄隕石中の宇宙線生成核種<sup>45</sup>Sc: 大浦泰嗣, 本田雅健, 海老原充, 2009年日本地球化学会年会(2009)
- ・石質隕石中の<sup>36</sup>Cl生成率(II): 浜中芳文, 大浦泰嗣, 海老原充, 笹公和, 長島泰夫, 高橋努, 戸崎裕貴, 松四雄騎, 玉理美智子, 天野孝洋, 末木啓介, 別所光太郎, 木下哲一, 2009日本放射化学会年会・第53回放射化学討論会(2009).
- ・Cosmogenic <sup>45</sup>Sc in Gibeon Iron Meteorite by Radioanalytical Neutron Activation Analysis: Y. Oura, M. Honda, M. Ebihara, Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry 2009 (2009).
- ・Irradiation Histories of Iron Meteorites: M.

Honda, H. Nagai, K. Nagao, K. Bajo, N. Takaoka, Y. Oura, and K. Nishiizumi, Journal of the Physical Society of Japan 78, Suppl. A, 12-17 (2009).

4-2

## 4-3

地圏環境における元素分布・循環の研究 (IV)  
—同位体希釈放射化分析による白金族元素とレニウムの高確度定量—

武田匡樹 (TAKEDA Masaki)<sup>1)</sup>・田中 剛(TANAKA Tsuyoshi)<sup>1)</sup>・南 雅代(MINAMI Masayo)<sup>1)</sup>・  
浅原良浩(ASAHARA Yoshihiro)<sup>1)</sup>・鈴木和博(SUZUKI Kazuhiro)<sup>1)</sup>・林 和樹(HAYASHI Kazuki)  
<sup>1)</sup>・田中浩史(TANAKA Hiroshi)<sup>1)</sup>

1) 名古屋大学大学院環境学研究科地球環境科学専攻, 464-8601 名古屋市千種区不老町

Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8601, Japan

**Abstract**

Iridium and osmium in several rock reference materials (peridotite (JP-1), basalt (JB-1b, JB-2 and JB-3), andesite (JA-1 and JA-2), granite (JG-1a, JG-2 and JG-3)) and in some igneous rocks were analyzed with newly developed isotope diluted neutron activation analysis (ID-NAA). The ID-NAA was combined with isotope dilution method, NiS-fire assay procedure and traditional NAA. A total procedural blank for iridium was  $0.0150 \pm 0.0005$  ng and for osmium was less than 1.0 ng. Various amounts of enriched  $^{193}\text{Ir}$  and  $^{184}\text{Os}$  isotopes were spiked in a peridotite JP-1. The obtained results agreed well with each other and with the values of previous works (Ir:  $2.97 \pm 0.28$ ppb,  $1\sigma$ ,  $n=4$ , Os:  $4.07 \pm 0.45$ ppb,  $1\sigma$ ,  $n=4$ ). In the NiS-fire assay step it was concluded that natural Ir and Os had been experienced isotopic equilibrium with spiked enriched isotope. Then the ID-NAA was useful for determination of trace iridium and osmium in crustal rocks. 19 crustal rocks including 5 intermediate to felsic rock reference samples were determined for their iridium and osmium abundances.

---

JRR-3, JRR-4, S パイプ, T パイプ, 気送管, 放射化分析 (環境試料, 岩石試料, 白金族元素, イリジウム, オスミウム)

## 1. はじめに

白金族元素 (Ir, Os, Ru, Rh, Pd,) は希土類元素や Cs, Ba など地殻に濃集しやすい親石元素の対極にある親鉄元素として核やマン托ルの形成過程などの地球化学的研究において非常に重要である。しかし白金族元素は隕石やマン托ル物質などへの応用例は多いものの含有量が少ない地殻物質へ応用した研究はほとんどない。白金族元素の定量法には INAA, RNAA, ID-ICPMS などがよく用いられており、特に peridotite のようなマン托ル起源物質は同手法でよく測定されており、3 つの定量法間での Ir, Os 濃度の測定値もほぼ一致した結果が得られている (e.g. Ebihara 1994 Shinotsuka et al 2003, Shirai et al 2003, Meisei et al 2004)。一方地殻物質である basalt や granite では主に RNAA によって、いくらかの岩石標準試料で PGEs の定量が行われている。RNAA は通常の INAA よりも長時間中性子照射し、その後のいくつかの化学分離を経ることにより、目的元素の分析感度は非常に高いという長所をもつ。しかし、長時間照射をすることにより、目的としない元素からの強い放射線による被爆というリスクがかなり高い点、煩雑な化学分離が要求される点が短所としてあげられる。また、地殻物質のように比較的不均質性の高い物質の全岩濃度を代表するには、どうしても、数十～100g 程度の岩石試料を用いなければならない。しかし伝統的に行われてきた定量法では上記の条件を満たす定量は困難であった。このようなことから、地殻物質中の白金族元素の定量に関して、安全性と簡便さを兼ね備えた、高確度・高精度な定量法が望まれていた。本研究では新しく、伝統的な INAA と同位体希釈法を組み合わせた、同位体希釈中性子放射化分析法 (isotope diluted neutron activation analysis) を開発し地殻物質中

の Ir, Os の定量を試みた。伝統的な INAA (Rovert et al 1971, McDonald et al 1994) では NiS-fire assay を用いることで使用できる岩石試料を数十 g～100g と大きくすることができる。PGEs の濃縮法である古典的 NiS-fire assay では常に、定量的な PGEs の回収率が必要とされるが、本定量法ではこの濃縮段階に白金族元素の濃縮同位体を添加し同位体希釈法を用いることで、回収率を補正することが可能となった。同位体希釈中性子放射化分析法では 1) 岩石試料を一度に数十～100g 程度用いることができる、2) RNAA のような長時間の中性子照射後の放射線被爆のリスクが低い、3) RNAA や ICP-MS で行われるような複雑な化学分離を必要としない、という利点を兼ね備えていることになる。本研究では fire-assay 時に濃縮同位体を添加することでその後の化学操作を通常の INAA に準ずる同位体希釈中性子放射化分析法を確立し、地殻物質中に偏在する極微量なの Ir, Os の高確度定量を試みた。本手法で最も重要なのは、試料中の白金族元素が添加した濃縮同位体と fire assay の熔融時に同位体平衡を経験するかということである。本研究では異なった試料/スパイク比に調製した岩石標準試料を繰り返し測定し、それぞれで Ir, Os 濃度の同一の定量結果を得ることで同位体平衡の有無を確認した。また 19 の地殻物質について Ir の濃度と一部の試料において Os の濃度の定量に成功した。

## 2. 分析法

### 2-1 同位体希釈中性子放射化分析法の原理

Masumoto (1982) では光量子放射化分析法を用い、2 種の Sr 安定同位体を放射化しこれ

らの放射能強度比と比較標準物質の放射能強度比との比をとることにより、Sr の定量を行った。本手法は Tanaka et al(2002)による白金族元素に対する ID-NAA に基づく。天然試料量/スパイク比を変えた比較標準物質 4~5 試料を未知 sample と同時に照射することで、標的とする二つの放射性同位体の放射能強度比と  $W_{nat}/W_{sp}$  ( $W_{nat}$ :天然試料量  $W_{sp}$ :添加 spike 量)とをプロットしキャリブレーションカーブを作成した。このカーブをもとに、試料の白金族元素含有量を算出した。しかし、二つの放射性同位体をもつ半減期は核種によって異なるため、同じ試料であっても時間と共にその比は変化してしまう。つまり各比較標準試料に対しある時間での放射能強度比を用いなければならぬため、時間補正した値が必要となる。本手法では初生放射能強度比、つまり比較標準試料が中性子照射された直後の放射能強度比を用いた。初生強度比と  $W_{nat}/W_{sp}$  は以下の関係にある。

$$\frac{A}{B} = \frac{(W_{nat}/W_{sp}) \times (Atw_{sp}/Atw_{nat}) \times Ab_{A,nat} + Ab_{A,sp}}{(W_{nat}/W_{sp}) \times (Atw_{sp}/Atw_{nat}) \times Ab_{B,nat} + Ab_{B,sp}} \times C$$

・・・ (1)

$$C = \frac{E_{\alpha} I_{R,\alpha}}{E_{\beta} I_{R,\beta}} \times \frac{\sigma_A \lambda_{B'}}{\sigma_B \lambda_{A'}} \times \frac{(1 - e^{-\lambda_{A'} t})}{(1 - e^{-\lambda_{B'} t})} \quad \dots (2)$$

(1) 式において、 $A'$ ,  $B'$  は初生放射能強度を表す。 $W_{nat}$ ,  $W_{sp}$  は天然試料量およびスパイク添加量を、 $Atw_{nat}$ ,  $Atw_{sp}$  は natural, spike の原子量を示す。 $Ab_A$ ,  $Ab_B$  は放射化される二つの同位体 A, B の同位体組成を示す。(2) 式において E は Ge 検出器の検出効率、 $I_R$  は  $\gamma$  線放出率、 $\sigma$  は核反応断面積、 $\lambda$  は壊変定数、 $t$  は中性子照射時間を表すが試料と標準試料を同時に照射することでキャンセルされる。

## 2-2 NiS-fire assay

基本的な手法は Robert et al (1971)、および McDonald et al (1994)に従った。Powder 状の岩石試料 20~50g に対して  $Na_2CO_3$ 、 $Na_2B_4O_7$  をそれぞれ 30、60g 用いた。S と Ni はそれぞれ 1.0 および 2.0g 用いた。Ni 試薬中には不純物として Ir や Os が入っている可能性が報告されているため、試薬の Blank 値を低くする意味でも S と Ni の量は出来るだけ少なくした。本手法では fire assay 時に Ir および Os の濃縮同位体も同時に添加している。これら濃縮同位体はまず 2cm×2cm 程のカバーガラス状に数  $\mu$  ~ 数十  $\mu$  l をピペティングした後、60°C で乾燥させる。乾燥後はカバーガラスごと上記の試料、試薬とともに素焼きの磁性るつぽに入れられる。熔融時間は Li and Ebihara(2002)に従い、850°C で 30 分熔融した後、1000°C で 90 分熔融した。坩堝を冷やした後坩堝を破壊し、底部に生成された NiS bead を回収した。加えられた Ni と S に対する NiS の回収率は約 80%程度であった。

回収された NiS bead は細かく砕かれた後、120°C 下、200~300ml の 12N HCl で溶解させた。その後 PTFE membrane filter で濾過した。濾過後 HF、蒸留水の順に流し、トラップされた残さを濾紙ごと回収した。回収された濾紙は乾燥させた後石英管に入れ封入し、中性子照射を行った。

## 2-3 中性子照射

中性子照射は日本原子力研究開発機構 (JAEA) の原子炉、JRR-3 の HR-1、HR-2 および JRR-4 の S パイプで行った。各原子炉の thermal neutron flux はそれぞれ  $9.6 \times 10^{23}$  ( $n/cm^2 \cdot s$ )、 $4.0 \times 10^{23}$  ( $n/cm^2 \cdot s$ ) である。照射時間は両原子炉ともに 6 時間である。

冷却時間が4日の場合は名古屋大学RIセンターでγ線測定を行い、冷却時間が1日の場合は日本原子力研究開発機構でγ線測定を行った。測定した各放射性核種の核データをTable1.に示す。

Table 1 Summary of nuclear data for Ir and Os

Element	Reaction	Cross section, barns	Half-life	Energy, keV
Iridium	$^{191}\text{Ir}(n,\gamma)^{192}\text{Ir}$	300	74.4d	316.5
	$^{193}\text{Ir}(n,\gamma)^{194}\text{Ir}$	112.5	19.7h	328.0
Osmium	$^{184}\text{Os}(n,\gamma)^{185}\text{Os}$	<200	93.6d	645.8
	$^{191}\text{Os}(n,\gamma)^{192}\text{Os}$	6	14.6d	129.4

## 2-4 試薬

### 2-4-1 標準試薬

Ir、OsともにJohnson Matthey companyのplasma standard solutionSpecpure<sup>R</sup>を使用した。またPGEs multi elemental standardとしてJohnson Matthey companyのPrecious metals plasma standard solutionを使用した(PGEsの濃度はそれぞれ100μg/ml)。

Irの濃縮同位体として $^{193}\text{Ir}$ (94.7%)濃縮同位体を、Osの濃縮同位体として $^{184}\text{Os}$ (5.45%)濃縮同位体を使用した。

### 2-4-2 キャリブレーション試薬

calibration試薬はIrに関しては測定試料中の含有量によってIrの多い試料用のpattern1とIrの少ない試料用のpattern2の2種類をそれぞれ4~6試料調製し、Osに関しては1種類、6試料調製した。それぞれの元素についてのnatural standardとspike solutionの混合比をTable.2に示す。

Table 2  $W_1/W_2$  ratio of calibration reagents for Ir and Os

Ir		①	②	③	④	⑤	⑥
mixture 1'	$W_1(\mu\text{g})$	13.5	13.5	13.5	6.8	6.8	6.8
	$W_2(\mu\text{g})$	2.0	4.0	8.0	6.0	9.0	15.0
	$W_1/W_2$	0.1	0.3	0.6	0.9	1.3	2.2
mixture 2'	$W_1(\mu\text{g})$	36.8	36.8	36.8	36.8		
	$W_2(\mu\text{g})$	0.4	0.8	1.5	4.0		
	$W_1/W_2$	0.01	0.02	0.04	0.11		
Os		①	②	③	④	⑤	⑥
	$W_1(\mu\text{g})$	1.4	1.4	0.7	0.7	0.7	0.7
	$W_2(\mu\text{g})$	5.0	10.0	10.0	20.0	40.0	80.0
	$W_1/W_2$	3.7	7.4	14.7	29.4	58.8	117.6

\* mixture 1 and 2 is used for Ir-rich samples and Ir-poor samples, respectively

石英管にSiO<sub>2</sub>を入れ、まずIr calibration standardをSiO<sub>2</sub>にしみ込ませ、80°Cで乾燥させる。その後H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>をしみ込ませる。これは次に入れるOsがOsO<sub>4</sub>に酸化しやすく、またこのOsO<sub>4</sub>が揮発しやすいため、石英管内を還元状態するためである。H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>を乾燥後、Os calibration standard、PGEs standardをしみ込ませ、60°Cで乾燥させる。再びH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>をしみ込ませ、還元状態にしたのち、乾燥後直ちに石英管を封入する。

## 3 結果・考察

### 3-1 ブランク

Blank試料を調製するにあたり、岩石試料を用いることができない。一方、シリカ成分(SiO<sub>2</sub>)がないと溶融の際に坩堝が浸食されてしまうためfire assayがうまくいかない。よって岩石試料の代わりに純SiO<sub>2</sub>試薬を加えた。Blank試料は4試料準備し、それぞれでSiO<sub>2</sub>の量のみ20gから5gずつ変化させた。γ線測定までの実験の流れは岩石試料測定時のものに準ずる。その結果SiO<sub>2</sub>の量とBlank値との相関は見られなかったため、4試料の結果の平均値を本手法でのblank値とした。その結果、Irは0.015±0.0005 ng(n=4, 1σ)となった。

### 3-2 キャリブレーションカーブ

4-3

Ir、Os それぞれのキャリブレーションカーブを Fig. 1、Fig. 2 に示す。キャリブレーションカーブは元素ごとに、また使用する濃縮同位体の同位体組成によってその形状が変化する。

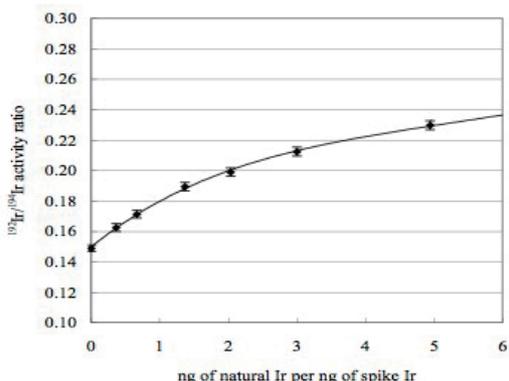


Fig. 1 Typical calibration curve for iridium.

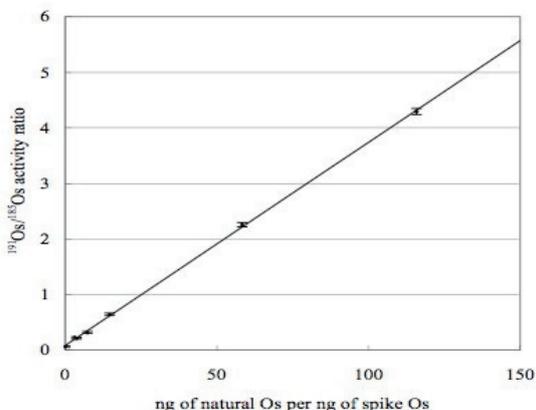


Fig. 2 Typical calibration curve for osmium

3-3 標準岩石試料の繰り返し測定

3-3-1 peridotite(JP-1)

測定には北海道幌満のかんらん岩（ダナイト）試料を 20g 用いた。本測定では 1)本定

量法での繰り返し精度を議論する 2)濃縮同位体の添加量を複数試料で変えることで fire assay 時の同位体平衡の達成度を議論することを目的とした。そのため 4 試料の繰り返し測定を行った。Ir、Os の測定結果を Fig. 3、Fig. 4、Table 4、Table 5 に示す。Ir、Os 共に ICP-MS での reference とほぼ一致しており、繰り返し測定による試料間のばらつきも同程度であることが分かる。さらに一度に使用した試料の量が他の reference では数 g 程度に対し、本手法では 20g 用いていることから、本手法による値が全岩濃度としてより確度が高いと考えられる。

また natural PGEs/spiked PGEs の量比を変化させても、各試料間でほぼ同程度の値が得られていることから、fire assay の段階で添加した濃縮同位体と岩石中の元素とが溶融の際に同位体平衡を経験していることが明らかになった。

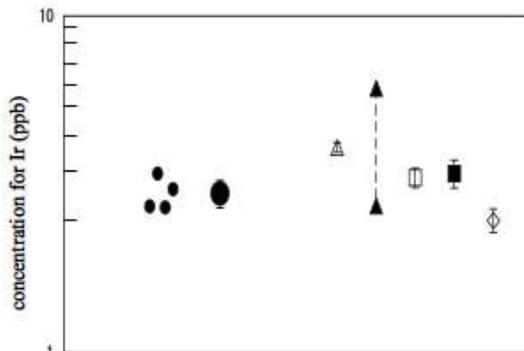


Figure 3

Analytical results of Ir concentration and reference data for JP-1. *Solid circles* indicate four repetitions performed in this work. *Large solid circle* indicates average of the four repetitions. *Open triangle, solid triangle, open square, solid square, and open diamond* indicate data of References 1, 2, 3, 4, and 5, respectively.

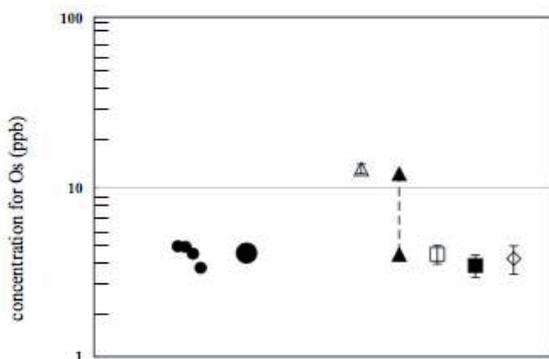


Figure 4

Analytical results of Os concentration and reference data for JP-1. *Solid circles* indicate four repetitions performed in this work. *Large solid circle* indicates average of the four repetitions. *Open triangle, solid triangle, open square, solid square, and open diamond* indicate data of References 1, 2, 3, 4, and 5, respectively.

3-3-2 Basalt (JB-1b)

測定には長崎県佐世保の玄武岩試料 (JB-1b) を 50g 用いた。5 試料の繰り返し測定を行った。Ir の測定結果を Fig. 5, Table 5 に示す。

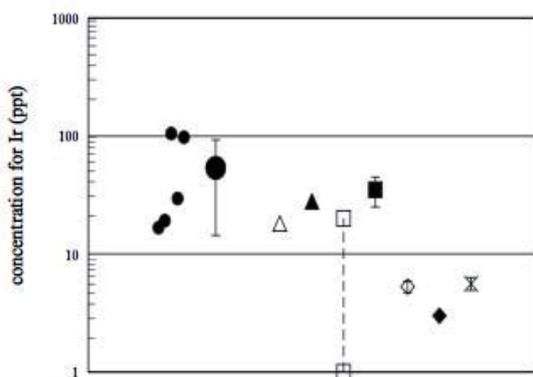


Figure 5

Analytical results of Ir concentration

for JB-1b and reference data for JB-1b and BCR-1. *Solid circles* indicate five repetitions performed in this work. *Large solid circle* indicates average of the five repetitions. *Open triangle, solid triangle, and open square* indicate data of References 13 and 14 for JB-1a and 15 for JB-1, respectively. *Solid square, open diamond, solid diamond and x point* indicate References 16, 17, 18, and 19, respectively.

Ir 濃度はかなりばらつきがあった。USGS 発行の玄武岩の岩石標準試料 BCR-1 については RNAA によって多くのグループが Ir 濃度を定量している。Oddone et al (1990) では 4 回の繰り返し測定において Ir 濃度が  $0.0056 \pm 0.0007$  Ir と高精度、高確度で測定されている。また彼らは使用した岩石試料の量が 500mg と非常に少ないのにも関わらず試料間のばらつきが非常に少ない。本研究では彼らの手法に比べて 100 倍の量の岩石試料を用いたのにも関わらず Ir 濃度の試料間のばらつきが非常に大きかった。BCR は洪水玄武岩といわれ、大量の玄武岩質溶岩が流れ出して生じた玄武岩であり、その玄武岩質溶岩の粘性は普通の玄武岩に比べ、極めて低い。また RCR-1 の調製においてふるいをかけ、粒径がある程度そろえられていることから他の玄武岩に比べ、元素の均質度は高いと考えられる。JB-1b の Ir 濃度のばらつきの原因として 1) Ir は少数の硫化鉍物に濃集しているため不均質性が高い、2) fire assay の熔融状態は岩石によって異なり、JP-1 の条件と同じ条件では熔融がうまくいかないという 2 点が考えられる。

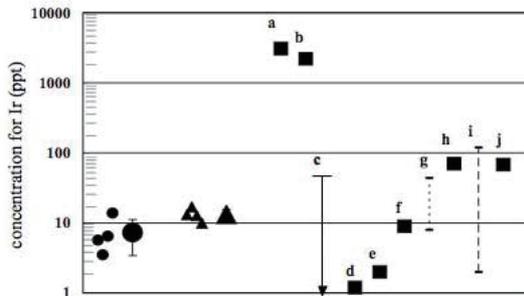
3-3-3 granite (JG-1a, JG-3)

測定には群馬県沢入 (JG-1a)、島根県三刀屋

(JG-3)の花崗閃緑岩を 50g 用いた。それぞれ 5 試料の繰り返し測定を行った。Ir の測定結果を Fig. 6, Table 6 に示す。

見ることができることから、RNAA の測定結果と同程度の結果得られたことが本手法において明らかになった。

4-3



**Figure 6**

Analytical results of Ir concentration for JG-1a and JG-3 and reference data for JG-1a, JG-3, G-1 and G-2. *Solid circles* indicate four repetitions performed in this works for JG-1a. *Large solid circle* indicates average of the four repetitions. *Solid triangles* indicate four repetitions for JG-3. *Large solid triangle* indicates average of the four repetitions. **a**, **b**, and **c** indicate data of References 13, 14, and 20, respectively, for JG-1a. **d** and **e** indicate data of References 13 and 14, respectively, for JG-3. **f** and **g** indicate data of References 21 and 17, respectively, for G-1. **h**, **i**, and **j** indicate data of References 22, 21, and 17, respectively, for G-2.

JG-1a、JG-3 共に reference となる値がほとんど存在しない。Arai et al(1988)、Kimura and Arai(1989)、Plessen and Erzinger(1999)のデータがあるのみである。また彼らは繰り返し測定を行っていないため、本研究の繰り返し測定による平均値をそのまま比較することができないが、M. Oddone et al(1985)のUSGS, G-1のgraniteのデータと比較すると繰り返し測定によるばらつきが JG-1a に関してはほぼ同程度と

Table 3 Analytical results of Ir concentration and reference data for JP-1

		conc(ppb, 1σ)	number of analysis	analytical method	reference
JP-1	This work	2.97±0.28	4		
	previous works				
JP-1	prev. 1	4.07±0.13	1	RNAA	1
	prev. 2	2.73-6.10	2	RNAA	2
	prev. 3	3.40±0.32	3	Te coprecipitation-fire assay, ICP-MS	3
	prev. 4	3.31±0.22	5	fire assay, ICP-MS	4
	prev. 5	2.47±0.20	8	ID-ICPMS	5

Table 4 Analytical results of Os concentration and reference data for JP-1

		conc(ppb, 1σ)	number of analysis	analytical method	reference
JP-1	This work	4.07±0.45	4		
	previous works				
JP-1	prev. 1	12.8±0.80	1	RNAA	1
	prev. 2	4-10	2	RNAA	2
	prev. 3	3.44±0.52	3	Te coprecipitation-fire assay, ICP-MS	3
	prev. 4	4.01±0.50	5	fire assay, ICP-MS	4
	prev. 5	3.78±0.72	8	ID-ICPMS	5

4-3

Table 5 Analytical results of Ir concentration for JB-1b and reference data for JB-1, JB-1a and BCR-1

		conc(ppm, 1σ)	number of analysis	analytical method	sample massive	reference
JB-1b	This work	53.6±39.2	5		50g	
	previous works					
JB-1	prev. 1	1-20	n.d.		n.d.	13
JB-1a	prev. 2	18.2	n.d.	RNAA	n.d.	14
	prev. 3	28	n.d.	RNAA	n.d.	15
BCR-1	prev. 4	35±10	1	RNAA	200mg	16
	prev. 5	5.3±0.6	3<	RNAA	300mg~2g	17
	prev. 6	3	1	RNAA	200mg	18
	prev. 7	5.6±0.7	4	RNAA	500mg	19

n.d. means no data

Table 6 Analytical results of Ir concentration for JG-1a and JG-3, and reference data for JG-1a, JG-3, G-1 and G-2

		conc(ppm, 1σ)	number of analysis	analytical method	sample massive	reference
JG-1a	This work	7.3±3.9	5		50g	
JG-3	This work	13.3±2.3	5		50g	
	previous works					
JG-1a	prev. 1	2200	n.d.	RNAA	n.d.	13
	prev. 2	3100	n.d.	RNAA	n,d,	14
	prev. 3	<50	n.d.		n.d.	20
JG-3	prev. 4	1.2	n.d.	RNAA	n.d.	13
	prev. 5	2	n.d.	RNAA	n.d.	14
G-1	prev. 6	8-44	n.d.	n.d.	n.d.	21
	prev. 7	9±1	<3	RNAA	300mg~2g	17
G-2	prev. 8	70	1	n.d.	n,d,	22
	prev. 9	2-120	n.d.	n.d.	n.d.	21
	prev. 10	68±5	<3	RNAA	300mg~2g	17

n.d. means no data

3-4 さまざまな地殻物質への応用

3-4-1 分析試料

使用した地殻物質は以下のとおりである。玄武岩として、伊豆大島の tholeiitic basalt (JB-2)、山梨県鳴沢村、秋田県森吉山の high alumina basalt (JB-3, 990929R1)、秋田県男鹿半島寒風山の alkaline basalt (971111KA1) を用いた。花崗岩として、岐阜県苗木の biotite granite (JG-2)、愛知県岡崎の biotite granite (Bu94052603)、biotite-muscovite granite (94052601A, 94052601B)、muscovite-biotite granite (94052605)、岩手県釜石の granodiorite (kurihashi)、オーストラリア南東部の S-type granite (MA88032514, MA88032503)、I-type granite (MA88032509, MA88032512)、安山岩として、神奈川県箱根山の basaltic andesite (JA-1a)、香川県坂出の olivine andesite (JA-2)、長野県蓼科山の basaltic andesite (97072402)、長野県御岳山の andesite (T95071101)、長野県八ヶ岳の andesite (970724003) を用いた。JB-2、JA-2、JG-2 に関しては岩石粉末試料として 20g 用い、残りの岩石試料についてはそれぞれ粉末試料 50g ずつを用いた。

3-4-2 Ir の測定結果

測定結果を Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9, Table 7 に示した。全体的に、玄武岩の Ir 濃度は安山岩や花崗岩に比べ、数十 ppt 程度と高いということが分かる。これは繰り返し測定を行った、JB-1a の Ir 濃度が  $53.6 \pm 39.2$  (n=5, 1 $\sigma$ ) と高かったこととよく一致している。また安山岩の Ir 濃度は低く花崗岩の Ir 濃度とほぼ同じ値を示した。S-type 花崗岩と I-type 花崗岩において Ir 濃度に

若干の差異は見られるが、花崗岩の繰り返し精度から考えると、両者で特に差異はないと見るのが妥当である。

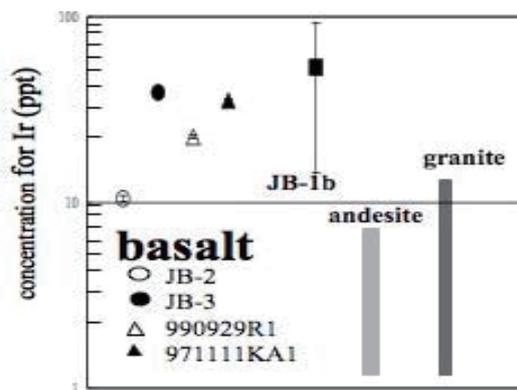


Figure 7 Analytical results of Ir concentration for several basalts including JB-1b. The light and dark gray bars are the distribution of Ir concentration in andesite and granite, which are shown in Figures 8 and 9, respectively.

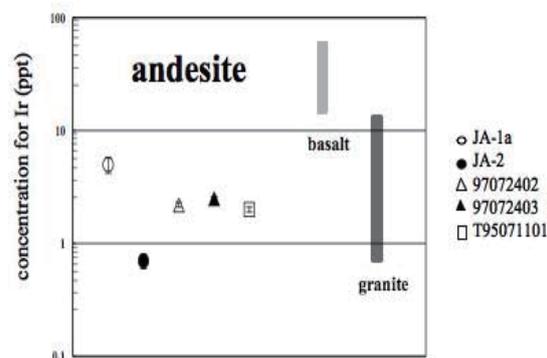


Figure 8 Analytical results of Ir concentration for several andesites. The light and dark gray bars are the distribution of Ir concentration in basalt and granite, which are shown in Figures 7 and 9, respectively.

4-3

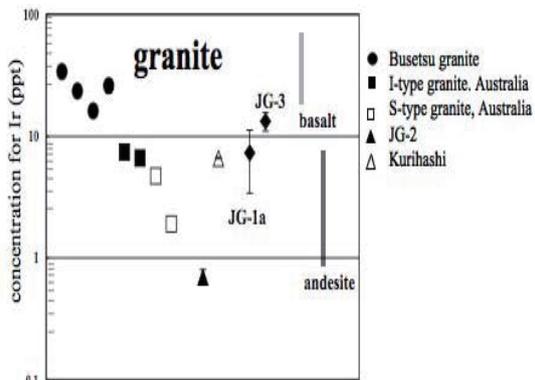


Figure 9

Analytical results of Ir concentration for several granites. The light and dark gray bars are the distribution of Ir concentration in basalt and andesite, which are shown in Figures 7 and 8, respectively. JG-1a and JG-3 were measured repeatedly in this work.

先に示した JG-1a、JG-3 の定量結果と JG-2 の定量結果を比較すると、 $JG-2 < JG-1a < JG-3$  の順で Ir 濃度に差異が見られる。Ir と同じ親鉄元素である Ni、Cr との相関図を Fig. 10, Fig. 11 に示す。Ni および Cr の濃度は日本地質調査所岩石標準試料データベースから引用した。Fig. 10, Fig. 11 に示されるように Ir 濃度は Ni、Cr 濃度と正の相関を示すことがわかる。このことから本源マグマからの Ir の分配は JG-1a、JG-2、JG-3 では同程度であることがわかる。

愛知県の武節花崗岩の 4 試料は Ir 濃度が顕著に高く、玄武岩と同程度の Ir 濃度を示した。これは他の花崗岩では見られず、武節花崗岩にのみ見られた。Matsumura(1995)による武節花崗岩の SiO<sub>2</sub>, Mg, Ni, Cr, Fe 濃度の測定結果と岩石標準試料の JG-1, JG-2, JG-3 のこれらの元素濃度を Table 8 に示した。Ir の含有量がマグマの分化の違いによって依存するもので Cr、Ni、Fe に代表される親

鉄元素の含有量と関連があると考えると、武節花崗岩 4 試料の親鉄元素の濃度は他の 3 種の岩石標準試料のものより、遥かに高いことが期待される。しかし、Table 8 で示す通り、武節花崗岩の親鉄元素の濃度は多少の差異は見られるものの、今回の測定結果が示すような Ir の高濃集を説明する程度のものではないことが分かる。この結果から武節花崗岩は他の花崗岩とは異なる起源をもつことが示唆される。例えば、マントルに高濃度に濃集する白金族元素がマグマによって運ばれる際に、何らかの理由により結晶分化作用によってかんらん岩やはんれい岩などに分配されずにそのまま地殻表面まで上昇してくる可能性を考えると、本研究の結果のように Ir の高濃集がおこることも考えられる。また、Palme and Wlozka(1976)では白金族元素が C3V chondritic meteorites 中の refractory inclusion 中の金属、硫黄相中に極端に富むことが報告されている。もしこのような inclusion がそのままの状態でもマントル中に存在するとマグマが冷えて固まる際にこの inclusion が取り込まれ、Ir の高濃集が起こることも考えられる。さらに Ishihara(1977) 武節花崗岩の成因については地殻物質の深部で発生したマグマが上昇過程で堆積岩と反応して出来たのではないかと述べている。武節花崗岩周辺の堆積岩に Ir を高濃集したような堆積層が存在するのであれば、マグマの上昇過程でこの層を取り込んだ結果、Ir が高濃集したと考えることも出来る。

4-3

Table 7 Analytical results of Ir and Os concentration for 19 crustal rocks including 5 reference rocks

	rock type	sample name <sup>*</sup>	conc. Ir(ppm)	conc. Os(ppm)
basalt	tholeiitic basalt	JB-2	10.5±0.4	n.a.
	high almina basalt	JB-3	39.2±1.4	n.a.
	high almina basalt	990929R1	22.6±0.5	25.6±2.7
	alkaline basalt	971111KA1	35.5±0.5	77.3±5.5
andesite	basaltic andesite	JA-1a	5.0±0.8	n.a.
	olivine andesite	JA-2	0.7±0.1	32.9±4.3
	basaltic andesite	97072402	2.2±0.1	n.a.
	andesite	97072403	2.5±0.1	n.a.
	andesite	T95071101	2.0±0.1	n.a.
granite	biotite granite	JG-2	0.7±0.1	n.a.
	biotite-muscovite granite	Bu94052601B	33.9±2.9	n.a.
	biotite granite	Bu94052603	23.5±1.6	22.9±2.3
	muscovite-biotite granite	Bu94052605	16.2±0.7	84.5±15.2
	biotite-muscovite granite	Bu94052601A	26.0±3.4	n.a.
	s-type granite	MA88032514	7.4±0.2	n.a.
	s-type granite	MA88032503	6.6±0.1	n.a.
	I-type granite	MA88032509	4.7±0.1	n.a.
	I-type granite	MA88032512	1.9±0.1	n.a.
	granodiorite	Kurihashi	6.6±0.1	14.5±4

n.a. means not analysis

\*JB-2 is basalt in Izu-oshima.

JB-3 is basalt in Narusawa, Yamanashi prefecture, Japan.

990929R1 is basalt in Mt. Moriyoshi, Akita prefecture, Japan.

971111KA1 is basalt in Mt. Kanpu, Akita prefecture, Japan.

JA-1a is andesite in Mt. Hakone, Kanagawa prefecture, Japan.

JA-2 is andesite in Sakaide, Kagawa prefecture, Japan.

97072402 is andesite in Mt. Tateshina, Nagano prefecture, Japan.

97072403 is andesite in Yatsugatake, Nagano prefecture, Japan.

T95071101 is andesite in Mt. Ontake, Nagano prefecture, Japan.

JG-2 is granite in Naegi, Gifu prefecture, Japan.

Bu94052601B, Bu94052603, Bu94052605 and Bu94052601A is granite in Okazaki, Aichi prefecture, Japan.

MA88032514, MA88032503, MA88032509 and MA88032512 is granite in southeast Australia.

Kurihashi is granite in Kamaishi, Iwate prefecture, Japan.

Table 8 Concentration of SiO<sub>2</sub>, MgO, Fe, Ni and Cr for JG-1a, JG-2, JG-3 and Busetsu granite

	JG-1a <sup>3)</sup>	JG-2 <sup>3)</sup>	JG-3 <sup>3)</sup>	Bu94053601B	Bu94052603	Bu94052605	Bu94052601A
SiO <sub>2</sub> (%)	72.30	76.83	67.29	72.2 <sup>1)</sup>	71.0 <sup>1)</sup>	74.4 <sup>1)</sup>	73.2 <sup>1)</sup>
MgO(%)	0.69	0.037	1.79	0.6 <sup>1)</sup>	0.7 <sup>1)</sup>	0.3 <sup>1)</sup>	0.4 <sup>1)</sup>
FeO(%)	1.4	0.68	2.58	1.76 <sup>2)</sup>	1.99 <sup>2)</sup>	0.9 <sup>2)</sup>	1.37 <sup>2)</sup>
Ni(ppm)	6.91	4.35	14.3	14.2 <sup>1)</sup>	16.9 <sup>1)</sup>	19.8 <sup>1)</sup>	18.1 <sup>1)</sup>
Cr(ppm)	17.6	6.37	22.4	8.7 <sup>2)</sup>	7.0 <sup>2)</sup>	7.0 <sup>2)</sup>	11.5 <sup>2)</sup>

Note : 1)XRF data was referred [23]

2)INAA data was referred [23]

3)data from GSJ reference rock data base

### 3-4-3 Os の測定結果

Os についてはいくつかの岩石試料について Os 濃度の測定ができた。Ir のように、岩石間での Os 濃度の顕著な相違は見られなかった (Os:14.5 to 84.5ppt)。しかし、測定における不確かさが、Ir に比べて遥かに大きい。これは、 $^{191}\text{Os}$  から放出される  $\gamma$  線エネルギーのピークが非常に小さかったためである。今回の Os の測定に関しては中性子照射から 3 週間後に  $\gamma$  線測定を行ったのだが、1 週間後、もしくは 2 週間後程度で  $\gamma$  線を測定することができれば、 $^{191}\text{Os}$  の半減期が 14.6 日であることから、今回よりも高感度に測定することができるのではと考えられる。

## 4 結論

同位体希釈中性子放射化分析法のスキームを開発し岩石標準試料や未知試料を分析した。Ir の total procedure blank は  $0.0150 \pm 0.0005$  (ng) であり、これは本研究における地殻物質中の Ir の定量値の 1/10 以下であることから本研究の定量に関して差し支えない。岩石標準試料 JP-1 と濃縮同位体の量比を変化させて分析を行っても、その結果が reference の値とよく一致したことから、NiS-fire assay 時に natural の Ir と spike の Ir は同位体平衡を経験していることが示された。本研究で開発された同位体希釈中性子放射化分析法によって Ir の定量が可能であることがわかった。玄武岩において、白金族元素の不均質度はさまざまであることが考えられ、特に JB-1b においてはかなりの不均質性をもつ可能性があることが分かった。また武節花崗岩の Ir 含有量は他の花崗岩と比べても特異であり、非常に高濃集していることがわかった。この結果は武節花崗岩が一般的な花崗岩の成因とは異なる成因で生じた可能性を示唆する。また武節

花崗岩中の Ir が鉱物として存在するのではなく、白金族元素の合金として存在しているのではないかという可能性も同時に示唆するものである。

Os に関しては  $^{191}\text{Os}$  のような低エネルギー側の  $\gamma$  線のピークを検出できたことから、今後冷却時間の取り方によって十分に Os 濃度の定量が可能であることが言える。また Os に限らず、他の白金族元素についても各白金族元素の濃縮同位体同時に添加することによって、濃度の定量が十分可能であると考えられる。

## 5. 参考文献

1. M. Takeda, H. Minowa and M. Ebihara, J. Radioanal. Nucl. Chem., 272 (2007) 363
2. H. Minowa, M. Takeda and M. Ebihara, J. Radioanal. Nucl. Chem., 272 (2007) 321
3. K. Shinotsuka, K. Suzuki and Y. Tatsumi, IFREE Report, 1 (2003) 373
4. N. Shirai, T. Nishino, X. Li, H. Amakawa and M. Ebihara, Geochem. J., 37 (2003) 531
5. T. Meisei and J. Moser, Chem. Geol., 208 (2004) 319
6. K. Masumoto and M. Yagi, J. Radioanal. Nucl. Chem., 79 (1983) 57
7. T. Tanaka, R. Senda, S. Shibata, M. Minami and M. Tanimizu, abstract, Goldschmidt
8. R. V. D., Robert, E. van Wyk and R. Palmer, Johannesburg, National Institute for Metallurgy, Report, 1371 (1971)
9. I. McDonald, R. J. Hart and M. Tredoux, Anal. Chim. Acta, 289 (1994) 237
10. E. L. Hoffman, A. J. Naldrett and J. C. Vanloon, Anal. Chim. Acta, 102 (1978) 157
11. T. Paukert and I. Ruveska, Anal. Chim. Acta, 278 (1993) 125
12. X. L. Li and M. Ebihara, J. Radioanal. Nucl. Chem., 255 (2002) 131

13. K. Arai, Y. Saito and K. Kimura, abstract, 32nd Symp. Radiochem., (1988) 174
  14. K. Kimura and K. Arai, Personal communication, Aoyama Gakuin University, Japan (1989)
  15. M. Ayabe, Y. Hirao and K. Kimura, Radioisotopes, 29 (1980) 8
  16. G. Agiorgitis, TPM, Tschr. Min. Petr. Mitt., 25 (1978) 89
  17. M. Oddone, N. Genova and S. Meloni, J. Radioanal. Nucl. Chem., 99 (1986) 325
  18. C. F. Chai, S. L. Ma, X. Y. Mao, K. N. Liao and W. C. Liu, J. Radioanal. Nucl. Chem., 114 (1987) 281
  19. M. Oddone, S. Meloni and R. Vannucci, J. Radioanal. Nucl. Chem., 142 (1990) 489
  20. H. G. Plessen and J. Erzinger, Geostandards Newsl., 22 (1999) 187
  21. F. J. Flanagan, U. S. Geological Survey Professional Paper, Washington USA, (1976) 840
  22. P. A. Baedeker, R. Schaudy, J. L. Elzie, J. Kimberlain and J. T. Wasson, Prec. 2nd Lunar Science Conf., 2 (1971) 1037
  23. Y. Matsumura, M. Sc. Dissertation, Nagoya Univ., Japan, (1995)
  24. S. Ishihara, Mining. Geol., 27 (1977)
- 岩から産した後期三畳紀コノドント。名古屋大学博物館報告 21 号, 1-7.
3. 鈴木和博・東田和弘・田中 剛 (2009) 愛知県田原市の秩父帯蔵王山石灰岩から産出した後期三畳紀コノドント。名古屋大学博物館報告 21 号, 9-14.
  4. 片岡良輔、沼田直樹、白川知恵、神田ゆか、小沢 萌、中村明博、小畑怜子、三浦 悟、竹内 誠、南 雅代、柴田理尋、田中 剛 (2009) 放射線を指標とする環境評価教育の開拓。名古屋大学博物館報告 21 号, 15-24.
  5. 田中 剛 (2009) テル・ガーネムアリの土はビシュリ台地から運ばれた? -天然放射線を用いた土壌対比の試み- 文部科学省科学研究費補助金 特定領域研究「セム系部族社会の形成」ニュースレター No.15, 7-9.
  6. Hoshino, M., Tanaka, T., Nakamura, T., Katsurada, Y., Aoki, Y. and Oho, S. (2009) Archaeological research in the Bishri Region. - Report of the Sixth working season - 1. Geological and geographical field survey in the Sixth working season. AL-RAFIDAN XXX, 167-172.
  7. 田中 剛 (2009) さわって心地よい岩石。地質ニュース 656 号, 49-52.
  8. 南 雅代・池田晃子・吉田英一・田中 剛 (2009) 石灰質砂岩の炭素 14 を指標とする風化評価。名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 (XX) 71-80.
  9. 中村俊夫・星野光雄・田中 剛・木内智康・太田友子 (2009) シリア Tell Hammadin 遺跡から採取した木炭の  $^{14}\text{C}$  年代測定。名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 (XX) 139-144.
  10. Hoshino, M., Tanaka, T., Nakamura, T., Yoshida, H., Saito, T., Tsukada, K. and Katsurada, Y. (2008) Archaeological research in the Bishri Region. - Report of the Fourth working season - 1. Geological and geographical field survey. AL-RAFIDAN XXIX, 171-176.

<成果の公表>

1. Hoshino, M., Tanaka, T., Nakamura, T., Yoshida, H., Saito, T., Tsukada, K., Katsurada, Y., Aoki, Y. and Oho, S. (2010) Geological and Chronological Study in the Bishri Region. AL-RAFIDAN Special Issue 「Formation of Tribal Communities: Integrated Research in the Middle Euphrates, Syria」 9-19.
2. 鈴木和博・山北 聡・丹羽耕輔・東田和弘・田中 剛 (2009) 豊橋市の秩父帯石巻山石灰

11. 田中 剛 (2008) 地球化学図と中性子放射化分析による多試料・多元素分析。TRACER (名古屋大学アイソトープ総合センター広報誌) vol. 44, 3-8。
12. Kim, K.H., Nagao, K., Sumino, H., Tanaka, T., Hayashi, T., Nakamura, T. and Lee, J. I. (2008) He-Ar and Nd-Sr isotopic compositions of late Pleistocene felsic plutonic back arc basin rocks from Ulleungdo volcanic island, South Korea: implications for the genesis of young plutonic rocks in a back arc basin. Chem. Geol. vol.253, 180-195.
13. Ahmad, T., Tanaka, T., Sachan, H. K., Asahara, Y., Islam, R. and Khanna, P. (2008) Geochemical and isotopic constraints on the age and origin of the Nidar Ophiolitic Complex, Ladakh, India: Implications for the Neo-Tethyan Subduction along the Indus Suture Zone. Tectonophys. vol. 451, 206-224.
14. 田中 剛・南 雅代・吉田英一・吉田鎮男 (2008) コンクリート風化の超長時間評価指標としての石灰質砂岩の  $^{14}\text{C}$  存在度変化。名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 (XIX) 66-72.
15. Ahmad, T., Dragusanu, C. and Tanaka, T. (2008) Provenance of Proterozoic Basal Aravalli mafic volcanic rocks from Rajasthan, Northwestern India: Nd isotopes evidence for enriched mantle reservoirs. Precambrian Res. vol.162, 150-159.
16. 伊藤知子・田中 剛・南 雅代・山本鋼志・浅原良浩・三村耕一・竹内 誠・柴田信之介・小島 久(2007)地圏環境における元素分布・循環の研究 -ヒ素とクロム-。平成 18 年度原研施設利用共同研究成果報告書 no. 46、(印刷中)。東京大学原子力研究総合センター。
17. Wakaki, S., Shibata, S. and Tanaka, T. (2007) Isotope ratio measurements of trace Nd by the totalevaporation normalization (TEN) method in thermal ionization mass spectrometry. International Jour. Mass Spectrometry. vol.264, 157-163.
18. Takagi, M. and Tanaka, T. (2007) An attempt to determine the age of geological fractures by applying Rb-Sr mineral isochron dating to fracture-filling minerals. Geochem. Jour.vol.41, 165-172.
19. Yamamoto, K., Tanaka, T., Minami, M., Mimura, K., Asahara, Y., Yoshida, H., Yogo, S., Takeuchi, M. and Inayoshi, M. (2007) Geochemical mapping in Aichi Prefecture, Japan: Its significance as a useful dataset for geological mapping. Applied Geochemistry. vol. 22, 306-319.
20. Senda, R., Tanaka, T. and Suzuki, K. (2007) Os, Nd and Sr isotopic and chemical compositions of ultramafic xenoliths from Kurose, SW Japan: Implications for contribution of slab-derived material to wedge mantle. Lithos vol.95, 229-242.

4-4

「海洋バクテリア中の微量金属元素の定量」

Quantitative analysis of trace metals in marine bacteria

東京慈恵会医科大学 アイソトープ実験研究施設 箕輪はるか

A. 研究の目的と意義

地球の物質循環において海洋の果たす役割は大きい。海水中の微量元素の挙動を調べる際には、元素が海水に溶存する場合と、非生物粒子に付着する場合、バクテリア等の生物中に存在する場合とでは、それぞれ挙動が異なることが予想される。海洋における元素の分布に関しての研究は多いが、バクテリアの影響はあまり重視されていない。熱水鉱床等における研究によれば、金属元素を取り込むバクテリアは数多く存在する。しかし、これらのバクテリアが熱水湧水以外の外洋領域に存在するのか否か、微量元素の循環にバクテリアがどのような役割を果たしているのかなどについては、バクテリア中の微量元素を分析することが困難であるためほとんど研究されていない。本研究では、沿岸の影響の少ない外洋域で採取した海水を用いてバクテリアを培養し取り込まれる元素を測定することにより、微量元素の海洋循環におけるバクテリアの役割を解明することを目的とした。

研究の具体的な目的は以下のとおりである。

1. 海水中のバクテリアに濃集される重金属元素を測定する。1-a 海水からバクテリアを回収して測定し、重金属元素の定量が可能か調べる。1-b 海水に重金属元素を添加して培養し、バクテリアへの吸着率を調べる。
2. 重金属元素を添加した培地を用いて海底泥からバクテリアを採取し、重金属元素を特異的に濃集する海洋バクテリアを探索し、その生態を調査する。

B. 研究の方法

B-1. 試料

試料は、海洋研究開発機構 (JAMSTEC) の学術研究船「淡青丸」による研究航海において採取した海水および海底泥を用いた。海水試料は、ニ

スキン採水器により深度別に採水し、海底泥試料は、マルチプルコアラーを用いて採泥した。以下に航海番号、測点 (緯度・経度・深度)、採取年月日、採水・採泥深度を示す。

B-1-1. 海水試料

Cruise No.KT-06-31, S1 (黒潮外側 33°06'N, 138°05'E, 4060m), 2006.12.7, Depth: 300, 1000, 3000m

S2 (黒潮内側 33°51'N, 138°17'E, 3780m), 2006.12.8, Depth: 300, 1000, 3000m

Cruise No.KT-07-16, S0 (黒潮外側 30°00'N, 138°00'E, 4000m), 2007.7.13, Depth: 200, 1000, 3000m

Cruise No.KT-09-11, S1 (黒潮外側 30°40'N, 138°00'E, 3750m), 2009.7.3, Depth: 200, 1000, 3000m

S2 (黒潮内側 33°56'N, 138°09'E, 3300m), 2009.7.4, Depth: 200, 1000, 3000m

P (相模湾 35°00'N, 139°22'E, 1400m), 2009.7.5, Depth: 200, 1000, 1386m

B-1-2. 海底泥試料

Cruise No.KT-07-16, T5 (東京湾 35°02'N, 139°50'E, 76m), 2007.7.10 海底 76m コア表層

T6 (東京湾 34°35'N, 140°00'E, 800m), 2007.7.10, 海底 800m コア表層

P1 (相模湾 35°00'N, 139°20'E, 1500m), 2007.7.11, 海底 1500m コア表層

S0 (黒潮外側 30°00'N, 138°00'E, 4000m), 2007.7.13, 海底 4000m コア表層

B-2. バクテリアの培養

B-2-1. 海水培養実験

海水試料約 1L をメンブレンフィルタ (0.2 μm, Isopore, Millipore) を用いて吸引濾過し、このメンブレンフィルタを蓋つきの容器に入れ、培

JRR-3、PN-1、PN-3、放射化分析 (環境・生物試料)

養液を入れて培養した。

培養液組成:滅菌海水 100ml、0.02%グルコース、ミネラル (Fe, Mn, Co, Cu, Cr); 培養条件: 冷暗所、約3カ月

#### B-2-2. 海底泥からの培養

海底泥試料約 0.5g をクロムアズール平板培地に接種した。この培地は、鉄の錯イオンを含み青色を呈し、バクテリアによって鉄が消費されると青色が脱色されてオレンジ色を呈する。発生したコロニーのうち、培地が脱色されたコロニーおよび着色したコロニーを選び、分析試料とした。

培地組成: 3%アガロース、6%NaCl、0.1%グルコース、0.02M-HEPES、リン酸緩衝液、クロムアズール S、HDTMA、ミネラル (Fe, Mn, Co, Cu, Cr, Mg, Ni, K, Ca); 培養条件: 18°C、約1カ月

### B-3. 元素の定量

#### B-3-1. 中性子照射試料の作成

##### a. 海水試料

海水試料に、25%アンモニア水 5 ml を加えて沈殿を生成し一晩静置した。上澄みを捨て、沈殿を赤外線ランプ下で乾固した。乾固した沈殿粉末を重量測定し、粉末試料をポリエチレン袋に入れて秤量し、照射用試料とした。

##### b. 培養液バクテリア分画

海水培養液をメンブレンフィルタ (0.2 μm, Isopore, Millipore) を用いて吸引濾過し、メンブレンフィルタを室温で乾燥させて秤量したのち、照射用試料とした。

##### c. 培養液濾液

培養液を濾過した濾液に、25%アンモニア水 5 ml を加えて沈殿を生成し2~3日静置した。上澄みを捨て、沈殿を赤外線ランプ下で乾固した。乾固した沈殿粉末を重量測定し、粉末試料をポリエチレン袋に入れて秤量し、照射用試料とした。

##### d. 培養コロニー

アガロース平板培地上のコロニーをマイクロスパーテルで切り取り、濾紙の上で乾燥させ、濾紙ごと照射用試料とした。

#### B-3-2. 中性子照射条件およびガンマ線測定条件

##### a. 短時間照射

定量目的元素: Mg, V, Cu, Mn; 原子炉: JRR-3, PN-3; 照射時間: 10秒; 冷却時間: 200秒、8000秒; 測定時間: 100秒、300秒; 測定装置: 日本原子力研究開発機構 JRR-3 炉室内放射化分析室 Ge 半導体検出器

##### b. 長時間照射

定量目的元素: Fe, As, Cd, Cr, Sc, Co; 原子炉: JRR-3, PN-1; 照射時間: 10分; 冷却時間: 8日、40日; 測定時間: 12000秒、30000秒; 測定装置: 日本原子力研究開発機構 大学開放研実験室 Ge 半導体検出器 ASC-20 および ASC-40

#### B-3-3. 標準試料

目的の10元素(Fe, Mg, V, Cu, Mn, As, Cd, Cr, Sc, Co)の化学試薬溶液をろ紙上に滴下、乾固させた。

##### a. 短時間照射用標準試料 (計算上10秒照射100秒後に100cpsとなるよう調整した)

マグネシウム(1mgMg)、バナジウム(0.01mgV)、銅(0.1mgCu)、マンガン(0.01mgMn)

##### b. 長時間照射用標準試料 (計算上10分照射7日後に100cpsとなるよう調整した)

鉄(0.1gFe)、砒素(0.01mgAs)、カドミウム(0.1mgCd)、クロム(0.1mgCr)、スカンジウム(0.01mgSc)、コバルト(0.01mgCo)

#### B-4. 菌種の同定

培養液中のバクテリアを含む沈殿物あるいは平板培地上のコロニーから、エタノール沈殿法あるいは ISOIL for Beads Beading (ニッポンジーン) を用いて DNA の抽出を行った。16S-rDNA ユニバーサルプライマー、BigDye Terminator v3.1 Cycle Sequencing Kit (Applied Biosystems) を用いた PCR 反応を行ない 16S-rDNA を増幅し、ABI PRISM DNA シークエンサー (Applied Biosystems) により DNA 配列解析を行った。BLAST を用いた相同性検索により種を同定した。

16S-rDNA ユニバーサルプライマーはデータベースから配列を決定し作成した。塩基配列は以

下のとおりである。Primer F (forward): AGA GTT TGA TCA TGG CTC AG; Primer R (reverse): ACG GTT ACC TTG TTA CGA CTT

C. 結果・成果

C-1. 海水中の元素組成

海水試料から全試料で定量できた元素は Mg で、海水 1 L 中に含まれる Mg は 0.2~0.4g であった。Mg 含有量は、同一測点において浅い領域 (200 あるいは 300m) の試料の方が深い領域 (3000m) の試料よりも大きい値となる傾向があった。Fe, Co, Mn, Cr, Sc, V はいくつかの試料で定量でき、Cu, As, Cd は全試料で検出限界以下であった。

C-2. 海水培養実験

C-2-1. 元素定量結果

海水、培養液 (濾液) および培養したバクテリア中の Mg, Fe, Co, Cr, Mn を定量した。バクテリア分画中の鉄およびクロム量の一部を表 1. に示す。バクテリアにより捕集された元素は Fe であった。バクテリアによって捕集されにくかった元素は Mg, Co, Mn であった。Cr は、No. KT-06-31. S1 (黒潮外側) 試料ではバクテリア分画に濃集していたが No. KT-06-31. S2 (黒潮内側) 試料では濾液中含有量がバクテリア分画中含有量より大きいなど、試料によって違いがあった。

C-2-2. 菌種同定結果

海水培養実験で培養された最も優勢な種は、16S-rDNA シークエンス解析により *Bacillus Subtilis* (枯草菌) であると同定した。

C-3 海底泥からの培養

C-3-1. 培養結果

クロムアズール培地により培養した結果、Cruise No.KT-07-16, S0 海底泥コア表層試料を用いて培養した培地に赤色を呈するコロニーの発生が認められた。

C-3-2. 元素定量結果

赤色を呈したコロニーに、培地の 20 倍の Cr の濃集がみられた。

C-3-3. 菌種同定結果

クロムアズール培地により培養され赤色を呈したコロニーのバクテリアは、16S-rDNA シークエンス解析により *Roseobacter* (ロゼオバクター) であると同定した。

表 1. 海水培養実験におけるバクテリア分画中の鉄およびクロム量

航海番号	測点	採水深度 m	鉄添加量 μg	鉄 μg	クロム μg
KT-09-11	S1	200	50	25±3	n.d.
		1000	50	26±3	n.d.
		3000	50	23±2	0.21±0.03
KT-09-11	S2	200	50	24±2	0.12±0.03
		1000	50	25±2	n.d.
		3000	50	14±1	n.d.
KT-09-11	S1	200	250	108±4	0.22±0.03
		1000	250	117±4	0.24±0.03
		3000	250	135±4	0.28±0.03
KT-09-11	S2	200	250	135±4	0.27±0.04
		1000	250	96±5	0.24±0.03
		3000	250	113±4	n.d.

クロム添加量 0.3 μg、n.d. : 検出限界以下

D. 考察・評価

D-1. 分析手法の確立

中性子放射化分析法を海水試料に適用し、元素の定量を行なった。全試料で定量できたマグネシウムは海水の主成分である塩分量を反映しているものと思われる。コバルトは、ほとんどの試料でバクテリア分画中には検出されず、濾液中に存在していた。したがってこの培養条件でコバルトはバクテリアに吸着・捕集されることはなかったと考えられる。培養実験の際のコバルト添加量および分析した濾液中の定量値から、濾液の元素回収率は 75~90%と見積もった。海水中の元素濃度を中性子放射化分析法により定量するための前処理方法を確立することができた。

## D-2. バクテリアによる元素の吸収

鉄の定量値は、浅い領域（200m または 300m）からの試料の方が深い領域（3000m）の試料よりも値が高くなる傾向を示した。このことは、浅い領域にいるバクテリア群の方が生産性が高い傾向にあることを示す。バクテリア種の同定結果は浅い領域の海水も深い領域の海水も同じ種が優勢となっていた。本研究における分析法では最も優勢な種のみしか同定できないため、深度による鉄吸収能の違いがその海水に存在していたバクテリア種の違いによるものか、別の要因によるものかは不明である。

クロムは、バクテリア分画に濃集した場合と濾液中により多く存在した場合とがあった。後述するように海水中にはクロムを濃集することのできるバクテリアが存在する。クロム濃集の違いは採水時に海水中にそのようなバクテリア種が存在したかどうかによって依存しているとすると、鉄およびクロム吸収能の違いは、バクテリア種の違いを反映していると考えられる。

一方、深度により鉄吸収能が異なる別の要因として、採集時のバクテリア存在量の違いや状態の違いにより、同じ種であっても鉄の取り込み量が異なったことも考えられる。高圧、低温、飢餓状態などにさらされたバクテリアは増殖時とは異なるいわゆる休眠状態を取る場合があることが知られており、もしそのような要因によるものであれば、本研究の結果は海洋中でのバクテリアの状態を推測する手掛かりになると期待される。

## D-3. クロム濃集バクテリア

海底泥からの培養によりクロムを特異的に濃集するバクテリアを発見し、*Roseobacter*（ロゼオバクター）と同定した。ロゼオバクターは、海底あるいは海水中に浮遊して生息するバクテリアで、バクテリオクロロフィルを用いて光合成を行う紅色細菌の一種である。光合成において酸素を発生せず、カロテノイドの蓄積により赤色あるいは褐色を呈する。この種のバクテリアがクロムを濃集するという事実は、2006年に初めて報告

された（J. Gao *et al.*, 2006）。しかしクロムがどのように用いられているのか詳細はまだわかっていない。酸素非発生型の光合成を行うこのバクテリアの特異的な性質から、エネルギー獲得機構の過程において何らかの形でクロムを用いている可能性が考えられる。

## E. まとめと今後の方針

中性子放射化分析法を適用し、海水およびバクテリア試料から微量元素を定量する方法を確立した。海水培養実験により鉄およびクロムのバクテリアへの吸着率を測定した。海底泥からの培養コロニーを中性子放射化分析法で分析し、クロムを特異的に濃集するバクテリアを発見した。このバクテリアに 16S-rDNA によるシーケンズ解析を行ない *Roseobacter*（ロゼオバクター）と同定した。

海洋での元素循環におけるバクテリアの影響を調べるためには、バクテリア群集全体の包括的な分析が不可欠である。特にバクテリアが海洋環境中に実際に存在している時の状態を知るためには培養による選別を経ずに分析する方法が必要になる。そのため現在 TGGE（温度勾配ゲル電気泳動法）を用いたゲノムプロファイリング法を開発中である。これにより海洋に存在する複数のバクテリア種の分布を調べることができる。本研究による培養実験の結果に加えて、バクテリア種に関する情報が得られれば、海洋において鉄およびクロムの循環を担うバクテリアについての詳しい知見が得られるであろう。また、今回クロムを濃集することが確認されたロゼオバクターについては、クロムをどのように利用しているか解明するために、安定して培養できる条件を探し培地にクロムや他の重金属を添加してその取り込みについて調べる予定である。

## F. 成果の公表

東京慈恵会医科大学 教育・研究年報 第 28 号（2008 年版）「アイソトープ実験研究施設」p.274-5、東京慈恵会医科大学、2010.

4-5

「農産物および土壌試料の元素分析」

Determination of elements of agricultural crop and soil

東京大学大学院農学生命科学研究科応用生命化学専攻 中西友子

・研究の目的と意義

<概要>

植物および土壌試料中の元素濃度を非破壊状態で定量する方法として、放射化分析は多元素同時分析できる利点がある。本研究では、元素による農産物の産地判別技術に放射化分析を用いた。

近年、複数の元素濃度パターンや同位体比などを駆使し、統計処理をすることにより産地を特定する技術開発が試みられ、一部の農産物については判別が可能になってきている。この元素パターンによる判別システムでは、通常 ICP-AES もしくは ICP-MS が利用されるが、対象とする元素の範囲を拡大できれば、産地特定の精度の向上が期待できる。そこで、本研究では、次の利点を持つ放射化分析法を導入した；1) ICP-MS 等の前処理である溶液化が必要ないことから、極微量元素の混入が最小限に抑えられる。2) 高感度に定量できる元素が多くある。3) 多元素同時分析を行うことができる。これらの利点を最大限活かし、サンプル中の元素検出を試み、そのデータから産地特定法の開発を試みた。

・その研究をどのように行ったか

産地判別の対称として、牛肉とサトイモについて実施した。

<牛肉>

産地が明確なサンプルは、消費技術センターより入手した。また、一部の試料は小売店より入手した。ミキサーで均一化した後、フリーズドライしたサンプルを放射化分析に供した。

<サトイモ>

産地が明確であるサトイモは、主に農林水産消費安全技術センターが収集したものの分譲を受けた。輸入の大半は中国産であることから、海外産として

は中国産を用いた。サトイモは、洗浄し皮をむいた可食部をホモジェナイズし、フリーズドライで脱水し、粉末化した。

<放射化分析>

牛肉はペースト状のサンプルを、サトイモは粉末約 0.35g を錠剤成型機で錠剤化した後、高純度ポリエチレン袋で二重に封入し、高純度ポリエチレンのキャプセルに封入した。試料の照射は、(独)日本原子力研究開発機構・東海研究開発センター・原子力科学研究所内研究炉、JRR3 で行った。牛肉については短半減期核種のみを、サトイモについては短半減期と長半減期核種を測定した。短半減期核種については、30 秒間中性子を照射後、2 分間冷却時間をおいた後、ゲルマニウムカウンターで 2 分間放射化したサンプルからのガンマー線を測定した。長半減期核種については、20 分間中性子を照射後、約 1 週間冷却期間をおいた後、ゲルマニウムカウンターで 3,600 秒ガンマー線を測定し、さらに照射後 2 週間以上の冷却期間をおいた後、同じくゲルマニウムカウンターで 30,000 秒ガンマー線を測定した。得られたガンマー線スペクトルから、各核種に該当するガンマー線エネルギーのピーク面積を算出し、半減期補正を行った。同様にして測定した認証標準物質のデータおよび測定値を比較することにより、サトイモ中元素濃度を測定した。

<イオンクロマトグラフィ>

サトイモについては、さらに多くの無機元素を測定するために、イオンクロマトグラフィを実施した。粉末サンプル 50mg を 1ml の 0.1% tween20 水溶液で熱湯抽出を行った。遠心およびフィルターを通して得られた上清をイオンクロマトグラフィで測定した。

・どのような成果を得たか

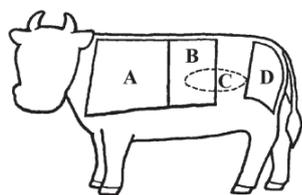
<牛肉>

JRR3、中性子利用元素分析、ライフサイエンスへの応用

分析したサンプルは、オーストラリア産（ホルスタイン）、アメリカ産牛肉、国産ホルスタインおよび黒毛和牛の4種類であった。また、部位については4つの部位が混在していた。Table1に収集サンプルを示した。

Table 1

サンプル No.	産地 (品種)	部位
A1	Australia	round
A2		round
A3		sirloin
A4		round
A5		chuck
A6		chuck
U1	United States	chuck
U2	of America	chuck
U3		chuck
U4		chuck
U5		chuck
H1	Japanese	sirloin
H2	Holstein	sirloin
H3		chuck
H4		fillet
H5		round
J1	Japanese	round
J2	Black Cattle	round
J3		unknown
J4		unknown
J5		chuck
J6		chuck
J7		sirloin
J8		sirloin



A, chuck  
B, sirloin  
C, fillet  
D, round

短期放射化分析の結果、Table 2に示すような複数の元素濃度を得ることができた。

Table 2 放射化分析により定量した元素濃度一覧

INAA					
<sup>153</sup> Sm, ppm	<sup>80</sup> Br, ppm	<sup>27</sup> Mg, ppm	<sup>24</sup> Na, ppm	<sup>42</sup> K, ppm	<sup>38</sup> Cl, ppm
0.019 ± 0.0008	2.33 ± 0.10	0.12 ± 0.008	0.31 ± 0.007	1.19 ± 0.04	0.26 ± 0.012
0.013 ± 0.0005	0.97 ± 0.18	0.14 ± 0.004	0.17 ± 0.003	1.32 ± 0.04	0.17 ± 0.004
0.013 ± 0.0005	1.14 ± 0.12	0.10 ± 0.005	0.17 ± 0.002	0.99 ± 0.04	0.18 ± 0.006
0.012 ± 0.0007	1.11 ± 0.08	0.12 ± 0.008	0.17 ± 0.001	1.12 ± 0.03	0.17 ± 0.005
0.013 ± 0.0007	0.66 ± 0.01	0.08 ± 0.006	0.18 ± 0.005	0.81 ± 0.07	0.19 ± 0.003
0.011 ± 0.0006	0.38 ± 0.27	0.08 ± 0.010	0.14 ± 0.001	0.80 ± 0.03	0.15 ± 0.006
0.016 ± 0.0010	0.31 ± 0.07	0.09 ± 0.005	0.22 ± 0.002	1.15 ± 0.06	0.23 ± 0.004
0.016 ± 0.0013	0.72 ± 0.09	0.10 ± 0.004	0.22 ± 0.009	1.11 ± 0.02	0.25 ± 0.005
0.017 ± 0.0001	0.72 ± 0.04	0.10 ± 0.015	0.24 ± 0.003	1.04 ± 0.05	0.25 ± 0.002
0.013 ± 0.0013	0.66 ± 0.09	0.09 ± 0.004	0.19 ± 0.003	1.08 ± 0.05	0.20 ± 0.008
0.017 ± 0.0009	0.63 ± 0.08	0.13 ± 0.008	0.23 ± 0.002	1.41 ± 0.03	0.24 ± 0.005
0.009 ± 0.0007	0.65 ± 0.13	0.07 ± 0.005	0.11 ± 0.002	0.63 ± 0.03	0.13 ± 0.007
0.012 ± 0.0003	1.07 ± 0.05	0.09 ± 0.004	0.17 ± 0.009	0.87 ± 0.07	0.17 ± 0.003
0.010 ± 0.0009	0.96 ± 0.06	0.05 ± 0.006	0.13 ± 0.002	0.71 ± 0.04	0.16 ± 0.001
0.013 ± 0.0002	0.94 ± 0.07	0.13 ± 0.013	0.19 ± 0.002	1.36 ± 0.06	0.19 ± 0.005
0.012 ± 0.0004	2.09 ± 0.07	0.12 ± 0.005	0.18 ± 0.001	1.27 ± 0.08	0.16 ± 0.003
0.011 ± 0.0013	1.42 ± 0.09	0.07 ± 0.003	0.18 ± 0.001	0.60 ± 0.03	0.17 ± 0.003
0.009 ± 0.0003	0.75 ± 0.07	0.06 ± 0.009	0.13 ± 0.004	0.62 ± 0.03	0.13 ± 0.007
0.006 ± 0.0006	0.25 (single data)	0.03 ± 0.003	0.08 ± 0.003	0.31 ± 0.04	0.09 ± 0.003
0.006 ± 0.0005	0.33 ± 0.03	0.04 ± 0.005	0.07 ± 0.004	0.33 ± 0.04	0.08 ± 0.002
0.009 ± 0.0007	1.02 ± 0.14	0.05 ± 0.009	0.12 ± 0.003	0.60 ± 0.02	0.13 ± 0.002
0.004 ± 0.0003	0.57 ± 0.04	0.03 ± 0.005	0.06 ± 0.003	0.32 ± 0.03	0.07 ± 0.001
0.005 ± 0.0006	0.39 ± 0.05	0.03 ± 0.0003	0.06 ± 0.006	0.31 ± 0.05	0.07 ± 0.005
0.008 ± 0.0002	1.05 ± 0.08	0.05 ± 0.003	0.10 ± 0.003	0.42 ± 0.01	0.12 ± 0.009

放射化分析法により定量できた元素について、主成分分析 (Principal component analysis: PCA) を行った。その結果を Fig.1 に表した。

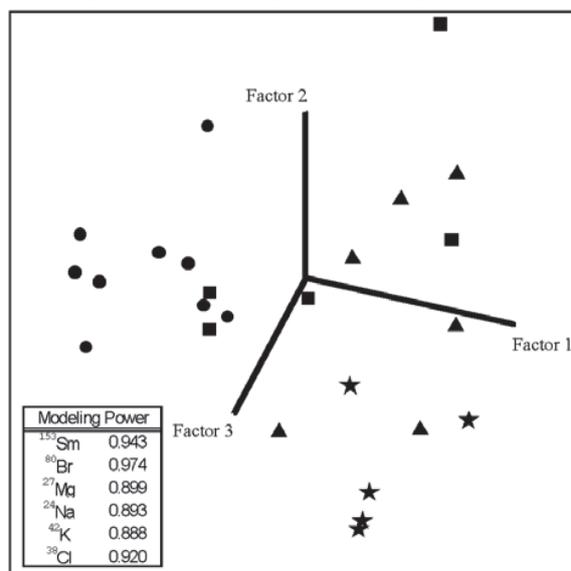


Figure 1 牛肉サンプル中元素濃度による産地の主成分解析。▲オーストラリア産（ホルスタイン）、★アメリカ産、■国産（ホルスタイン）、●国産黒毛。Modeling power は、このモデリングへの寄与度を示す。

主成分解析 (PCA) の結果、国産黒毛とアメリカ産は明確に分かれたが、国産ホルスタインおよびオーストラリア産ホルスタインは分けられなかった。また、Modeling Power の Sm と Br が特に大きいことから、このモデリングへの寄与は Sm、Br が大きく、産地判

別に有用な元素であることが示唆された。このPCA解析では肉の部位に関わらず全てのサンプルを対象とし、産地別でモデリングを行ったが、次に、部位別にPCA解析を行った。その結果をFig. 2に示す。

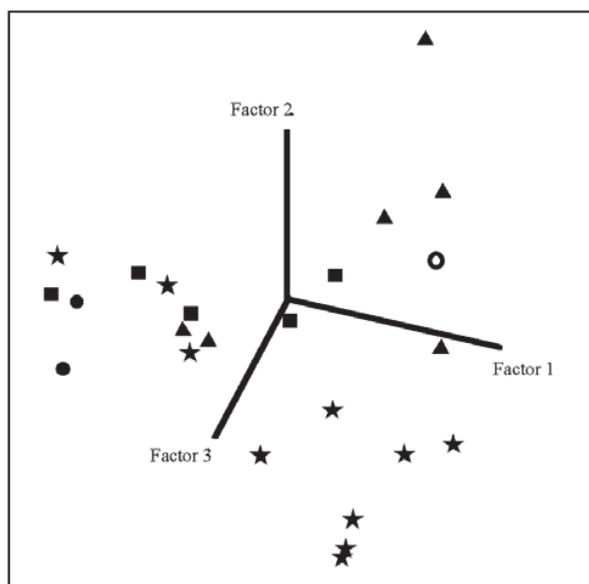


Figure 2 牛肉サンプル中元素濃度による部位別の主成分解析。▲round、★chuck、■sirloin、○fillet、●不明

Fig. 2に示されるように、どの部位に関しても分離しなかったため、今回得られた元素濃度では、部位の判別は困難であった。

今回の手法では、国産黒毛とアメリカ産の判別ができる可能性が示唆された。さらに、用いる肉の部位は特に考慮しなくても、産地の判別に影響しないことも示された。

#### <サトイモ>

放射化分析により、短半減期核種:Al, Mg, Ca, Cl, Mn、長半減期核種:K, Na, Br, Co, Cr, Cs, Zn, Fe, Rb, Scが測定できた。国産および外国産の平均濃度についてt検定を行ったところ、有意水準5%の元素はBr, Sc, Znで、1%の元素はCa, Mg, Na, Co, Crであった。そのうち、度数分布を検討して有効であると予想できた元素は、CoおよびCrであった (Fig. 3)。これらの元素量は極めて微量であったが、放射化分析では定量することができた。

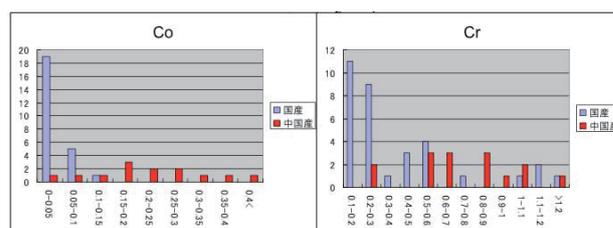


Figure 3 放射化分析法で定量したCoとCrの濃度別度数分布

一方、イオンクロマトグラフィで測定できたイオンは、 $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ , malate, oxalateであった。有機酸もピークを確認できたので、定量をした。平均値のt検定の結果、5%:Oxalate、1%: $H_2PO_4^-$ であった。度数分布を調べたところ、 $H_2PO_4^-$ が有効であると考えられた。

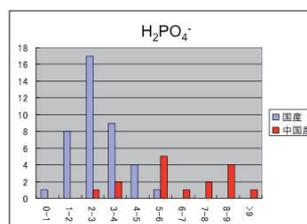


Figure 4 イオンクロマトグラフィ法で定量した $H_2PO_4^-$ の濃度別度数分布

有効であると予想された変数として、Co、Crおよび $H_2PO_4^-$ の濃度を選択し、単純プロットしたところ、特にCoと $H_2PO_4^-$ で国産および海外産の分布が分かれる傾向が見られた (Fig. 5)。さらにこれら3変数を基に多変量解析を行ったところ、明確に産地が分かれた (Fig. 6)。試みとして、有意水準1%であるCaとMgの濃度データも採用して5変数による多変量解析を実施したところ、グルーピングが拡散してしまう傾向が見られた (Fig. 7)。これらのことから、本研究で得られた濃度データでは、Co、Crおよび $H_2PO_4^-$ を採用することが最もよいグルーピングを示すと考えられた。よって、本研究により、判別に有用な成分として、微量元素はCoとCrが、水溶性イオンとしては $H_2PO_4^-$ を見いだすことができた。

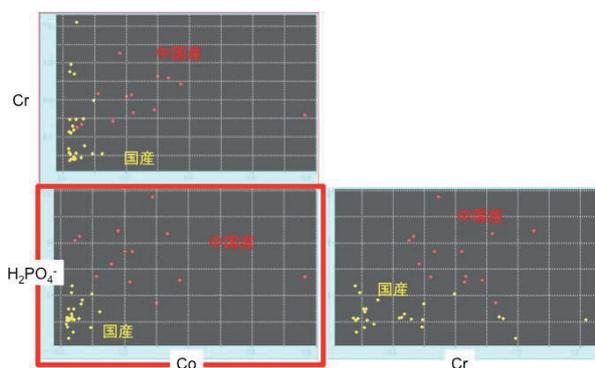


Figure 5 Co、Cr、 $H_2PO_4^-$ の濃度によるプロット

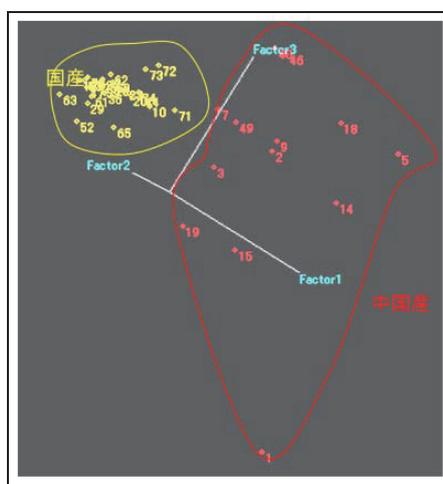


Figure 6 Co、Cr、 $H_2PO_4^-$ によるPCA解析

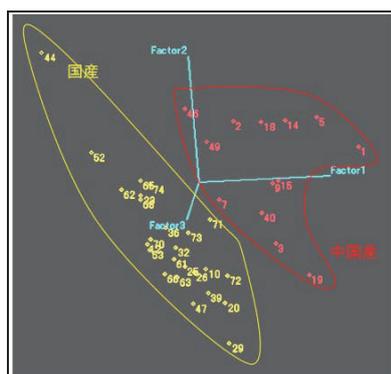


Figure 7 Co、Cr、 $H_2PO_4^-$ 、Ca、MgによるPCA解析

・成果の公表

<学術論文>

Saito T., Tanoi K., Matsue H., Iikura H., Hamada Y., Seyama S., Masuda S., and Nakanishi T.M. 2008年

“Application of prompt gamma-ray analysis and instrumental neutron activation analysis to identify the beef production distinct” Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 278(2), 409-413

<学会発表>

Saito T., Tanoi K., Matsue H., Iikura H., Hamada Y., Seyama S., Masuda S., and Nakanishi T.M.

12<sup>th</sup> International Conference “Modern Trends in Activation Analysis” MTAA-12

2007年9月17日—21日

“Application of prompt gamma-ray analysis and instrumental neutron activation analysis to identify the beef’s provenance”

4-5

・継続する場合は、今後の方針

サトイモについては、加工品の輸入も多いことから、加工品に関しても、元素分析による判別の可能性があるかどうかについて、今後実験を実施したいと考えている。

JRR3、中性子利用元素分析、ライフサイエンスへの応用

## 毛髪試料の放射化分析 INAA analysis of hair samples

豊田和弘・川村英亮・Aster Rahayu (北海道大学・大学院環境科学院)

Kazuhiro Toyoda, Hideaki Kawamura, Aster Rahayu

(Graduate school of Environmental Science, Hokkaido Univ.)

## 1. 研究目的と意義、いきさつ

平成19年度(初年度)施設利用申請時は、「毛髪中のミネラル(金属元素)の濃度の変動により、ガンの予兆検知、高血圧症、肝機能などの診断が医学的根拠に基づいてできることが判明しつつあり、毛髪中の微量元素が注目されている。毛髪などの生体試料中の有害金属や有益なミネラル成分の濃度分布について調べたい」と考え、「申請者の所属する学院は環境問題を取り扱う研究教育機関であり、大学院大学で学部がないので予測できないが、このような生体内での有害重金属の挙動に興味のある修士課程1年の院生が7月に配属になった場合に備えてあらかじめ申請をした」わけだが、残念ながら、初年度には院生の進学がなく、毛髪試料の定量について予備的な測定を行なっただけであり、次年度の春には、院生6名の学生実習として、自分の毛髪の微量元素測定をおこなった。

ちなみに、本申請にたいする審査委員会からは、「毛髪試料中の微量元素の放射化分析の研究はかなり昔に系統的に行なわれているので、今さら研究するテーマではないのではないか」、というコメントもあった。確かに、1980年代にすでに系統的に放射化分析による日本人の毛髪中の多くの微量元素の定量した研究が報告されている。昭和51(1976)年に国際原子力機関(IAEA)は、環境汚染物質による人体の汚染を調べるため各国での基準となる毛髪中の微量元素濃度を調査する事を勧告した際に、京大原子炉実験所にて、日本各地から集められた342検体の分析が行なわれて、詳しく解析されている。また、有機水銀と毛髪の関係についても詳しく報告されている。また、大森左興子教授(大妻女子大)により毛髪の放射化分析に関する研究結果や総論が「放射化分析」No.8と11に報告されている。

そこでまだ測定がされたことがない試料を対象に選ぶべしということで、研究室に来たインドネシア人研究留学生の研究テーマを、インドネシア人の毛髪の放射化分析、と定めて、彼女に出身地のスマトラ島やジャワ島の住人の毛髪試料を

北海道大学に送ってもらいのように手配をして、環境との関連について調査する計画を立てた。

また、Takeuchi et al. (1982)のデータによれば、アンチモンの定量値に大きなバラツキがあるように記載されており、年齢や性別での毛髪中のアンチモン含有量についての考察もされていない。アンチモンは周期表ではヒ素の真下に位置する元素で、ヒ素と同様に人体に有害な元素であり、人体1kgあたりへの耐容一日摂取量はヒ素の3倍の6 $\mu$ g/kg/dayである。地殻内存在量はヒ素の5分の1であるが、近年環境中への人為的な排出量が急増しており、Takeuchi et al. (1982)での毛髪試料中のアンチモン含有量の大きな変動は、環境中からの被曝履歴の相違によるものではないかと作業仮説を想定して、人為的な排出物中のアンチモン含有量に興味をもった。

アンチモンの工業的な用途としては各種プラスチックやゴム繊維などの耐防火安全性強化のための難燃助剤や、PETボトル樹脂のポリエチレンテレフタレート(PET)の重合剤として使用されている。また、東京の大気中の粉塵にアンチモンが濃縮しているのは、ブレーキ素材の硬度を高めるアンチモン合金の微粒子の混入が主な原因という研究(Furuta et al., 2005)もある。ということで、3年目の申請書では、PETボトル樹脂やその焼却灰内のアンチモン含有量について分析するように申請した。

研究炉の稼働が計画外停止の期間延長の積み重ねにつき、3年目もインドネシア人の毛髪の放射化分析はあきらめざるをえなかったが、日本とインドネシアで販売されているペットボトル、および札幌市白石清掃工場の2009年7月から2010年2月までに焼却炉の濾過式集塵機に捕集された飛灰試料は3年目の年度末に分析を行なえたので、その分析値について報告する。また、飛灰試料中のアンチモンのうちどれくらいの割合がリサイクルされなかったペットボトルから生じたものかを見積もる。このように、リサイクルや廃棄物における微量元素の挙動を調べる事は環境問題を考える上で、重要な事である。

JRR-3、HR孔、JRR-4、T孔、放射化分析(環境試料)

また、ペットボトル樹脂は薬品にたいして抵抗性が強く、王水などの強酸で常圧下で煮ても、完全に分解して溶液にならない。次に、飛灰試料には消石灰が混入されているので、ICP 測定に供するためには、試料を酸で溶かしても大量に希釈する必要がある。また、活性炭や珪酸塩なども混じっているために、完全に溶液化するのにはやや手間もかかる。従って、溶液化の操作が不要な放射化分析はこれらの試料の微量分析に適している。

## 2. 毛髪試料の放射化分析

初年度の予備実験としておこなった、毛髪試料の放射化分析の操作について説明する。こまかく切り刻んだ毛髪試料を 60°C で 4 時間乾燥させて、秤量した。ポリエチレンで 3 重にシーム封入した約 50 mg の毛髪試料を、国立環境研発行の標準試料 NIES CRM No. 13 と共に、入れたカプセルを、JRR-4 の管照射設備 T-A で 20 分間照射して、1 週間ほど冷却後に発送、北大へ搬送して、北大の管理区域内で詰め替えて 1 試料あたりそれぞれ 3 時間測定を行なった。さらに 1 ヶ月以上冷却した後、1 試料あたりそれぞれ 6 時間測定を試みた。

当初は最初の測定前の冷却期間は 3 日ほどにして、大学開放研にて Cd-115 (半減期約 2.2 日) や As-76 (半減期約 1.1 日) などの有害金属の定量を行なうつもりだったが、Br-82 (半減期約 1.5 日) の放射能が強くよい定量値が得られないことが判明した。また、北大に輸送するには 1 週間近く冷却する必要がある。特に標準試料 NIES CRM No. 13 には臭素が通常の毛髪試料よりも一桁以上多く約百 ppm 含まれているため、放射化分析の中寿命核種測定の標準試料としては適さないことがわかった。パーマや毛染めなどをしていない人間の通常の毛髪中の臭素濃度は数 ppm 程度であるため、標準試料 NIES CRM No. 13 はパーマや毛染めをした成人女性の毛髪を主な原料にして作成されたのだと推測している。

そこで臭素含有量が 3 ppm 台の国際原子力機関発行の標準試料 IAEA-085 を注文したが、この試料の含有量の推奨値で検量線を確定しないでほしいと、とその標準試料の事務局から試料発送時にメールで念を押された。大森先生によると「毛髪の標準試料の含有量は不均一性が大きい」ということであるので、推奨値に自信がないらしい。検量線を作成するには原子吸光用標準溶液の混合液を乾燥させて作成して、マトリックス効果の小さい放射化分析の特徴を生かして、標準試料は毛髪に限らずに目的微量元素の濃度が定量できる程高く、かつ均一性が高く推奨値の信頼する生体標準試料も併用する事が必要であることが

分った。

一方、1 ヶ月冷却後に測定した長寿命生成核種については、有害元素に限って列挙すると、Hg-203 (半減期約 47 日)、Sb-124 (半減期約 60 日)、Fe-59 (半減期約 45 日)、Zn-65 (半減期約 245 日)、Cr-51 (半減期約 28 日) などの多数の元素のピークが確認できた。ただし、20 分照射後に 1 試料 1 万秒測定で、定量できた生成核種は Hg-203 と Zn-65 のみ。同じ条件で他の元素も定量する場合には、高純度石英ガラスに試料を封入して、6 時間照射をする必要がある。

なお、大学院実習で行なった院生 6 名の毛髪試料の放射化分析の結果得られた水銀濃度は 1 名が 1.5 ppm と低かったが、残りの 5 名はすべて約 3 ppm と定量された。食事の好みを訊ねた所、毛髪中の水銀濃度が他の人の半分だった 1 名だけが魚が嫌いと回答したので、やはり毛髪中の元素濃度は環境や生活習慣との関連を示しているのだと認識した。

## 3. ペットボトル樹脂中のアンチモン含有量

ペットボトル樹脂の平面となっている部分を直径 1 cm の円盤状に切り抜いたものを 2、3 枚重ねて秤量した試料約 100 mg をポリエチレンで 2 重にシーム封入した放射化試料を、アンチモン原子吸光分析用標準溶液をろ紙に垂らしてから乾固することで作成した標準試料や標準堆積物試料 JSd2 (アンチモン含有量 12.5 ppm ほど) と共に入れたカプセルを、JRR-3 の管照射設備 HR で 10 分間照射して、2 日ほど冷却後に発送、北大へ搬送して、北大の管理区域内で詰め替えて 1 試料あたりそれぞれ 2 時間ほど γ 線計測をおこなった。

分析した日本製品のペットボトル容器の製品 (販売元) は、爽健美茶 500 ml (コココーラ)、爽健美茶 2L (コココーラ)、ビタミンウォーター 500 ml (サントリー)、午後の紅茶 1.5L (麒麟)、午後の紅茶 500 ml (麒麟)、C.C レモン 1.5L (サントリー)、ファンタグレープ 500 ml (コココーラ)、アルカリイオンの水 2.0L (麒麟)、森の水だより 2.0 L (コココーラ)、ペプシネックスゼロ 500 ml (サントリー)、ペプシネックスゼロ 1.5L (サントリー)、小岩井みかん 1.5L (麒麟)、小岩井みかん 500 ml (麒麟)、黒松内水彩の森 2.0L (黒松内銘水株式会社)、六条麦茶 2.0 L (カゴメ) などで、500 mL 容器は 20 種類の製品を、1.5L から 2L の容器は 21 種類の樹脂中のアンチモンについて分析をおこなった。

また欧米の外国製品については、ヴィッテル (フランス)、エビアン (フランス)、ボルビック

(フランス)、コントレックス (フランス)、クリスタルガイザー (米国)、サンタヤナ (クロアチア)、ヤムニツア (イタリア)、サンベネデット (イタリア)、ウリベード (イタリア)、サンプルグリノ (イタリア) の 10 種類の 500 mL 容器を、1L~1.5L 容器についてはヴィッテル (フランス)、エビアン (フランス)、ポリック (フランス)、コントレックス (フランス) の 4 種類の容器について分析をおこなった。さらに、インドネシアにて販売しているペットボトルはプリマ、オルト、タンク、ビッテ、アクア、クレオ、ピュアライフ (ネッスル) の 7 種類ですべて 2L 容器である。すべて 1 種類の容器について 2 試料放射化試料を作成して分析に供した。

分析の結果、外国の PET 容器樹脂には 17 製品 21 種類の容器すべてに、アンチモンが 200-300 ppm 含まれているのに対して、日本の PET 容器樹脂の約 7 割にはアンチモンが 150-250 ppm 含まれているが、残りの 3 割にはアンチモンは全く含まれていなかった。日本の 3 割の PET 容器樹脂のポリエチレンテレフタレートの重合剤にはアンチモンではなくゲルマニウムが使用されていると考えてよい。

先行研究 (坂本・金子、2007) では、国産 PET ボトル 11 品目中 4 品目にアンチモンが 130~165 ppm、輸入 PET ボトル 5 品目全てには 132~198 ppm が含まれていた、と報告されており、本研究では、先行研究の結果よりもアンチモンの濃度が高く、また日本製品ではアンチモンを重合剤として使用している製品が 7 割と高い割合となった。外国製品ではすべてアンチモンが重合剤として使用されている事は先行研究と一致した。

#### 4. 札幌市清掃工場の飛灰中アンチモン含有量

札幌市には市民から出るゴミ焼却場がいくつかあるが、その中の最大の施設は、平成 14 年 11 月竣工した札幌市白石清掃工場である。2007 年度のこの工場での一年間のゴミ処理量は 219,505 t。それに対して、札幌市全体では 564,680 t のゴミを焼却処分しているという事なので、札幌市から出るゴミの約 4 割を処理している計算となる。ゴミは焼却炉で燃やされて、焼却炉の底にたまる灰は「主灰」と呼ばれているのに対して、焼却炉内の空中に浮遊する微粒子からなる灰をフライアッシュ (飛灰) または「ばいじん」と呼ばれている。この白石清掃工場では、この飛灰は消石灰や活性炭と混合された後に、集塵機のフィルターでほとんどが捕集されて、外部に排出される量は限られるようだ。なお、この飛灰には、焼却炉内でいったん揮発してから冷されていくうちに凝集

した成分が付着するため、多くの場合は有害な重金属が濃縮している事が多い。しかし、すべての重金属が飛灰に移行する訳ではなく、飛灰と主灰の両方に分配されるという。例えば、大阪市の都市ごみ 1 トンあたりにはアンチモンは 30-44g 含まれ、焼却されると飛灰中にアンチモンが 33-74% 分配されたと推定されている (Watanabe et al., 1999)。もちろん、焼却場によって、重金属の移動や配分は大きく異なる事もありえる。では、札幌市白石清掃工場でのゴミ処理過程におけるアンチモンの挙動はどのようであろうか。

本研究では、2009 年 7 月 31 日と、2009 年 10 月 1 日から 2010 年 2 月 19 日に至るまでほぼ 2 週間おきに採取された飛灰 12 試料、および 2009 年 10、11 月および 2010 年 2 月に採取された主灰 4 試料について、中性子放射化分析をおこなった。なお、2009 年 8 月と 9 月は計画補修工事のために白石工場は稼働を停止していたために、その間は試料も入手できなかった。

分析法としては、ポリエチレンで 2 重にシーム封入した約 50 mg の飛灰試料または主灰を、標準堆積物試料 JSd2 と共に、ろ紙で試料の間を挟んだ状態で入れたカプセルを、JRR-4 の管照射設備 T-A で 20 分間照射後、1 週間ほど冷却後に発送、北大へ搬送して、北大の管理区域内で詰め替えて 1 試料あたりそれぞれ 3 時間測定を行なった。さらに 1 ヶ月以上冷却した後、1 試料あたりそれぞれ 6 時間測定を試みた。

測定の結果、2009 年 10 月 1 日から 2010 年 2 月 19 日までの飛灰試料中のアンチモン平均濃度は、重量の 3 割が混合された消石灰と考えて補正すると、 $608 \pm 144$  ppm なのに対して、主灰 4 試料の平均濃度は  $512 \pm 45$  ppm となり、アンチモンの場合には飛灰と主灰にほぼ半々で分配されるようである。これは、大阪の焼却炉での調査結果 (Watanabe et al., 1999) と同じである。また、京都市の二つの都市ごみ焼却炉の飛灰中には、アンチモンがそれぞれ 173 ppm、454 ppm 含まれていた (Nakamura et al., 1997) と報告されているので、後者の測定値とほぼ同じ結果となった。

また、飛灰と主灰とでは、亜鉛、コバルト、鉄、スカンジウムなどの元素含有量が大きく異なり、この結果については ICP 発光分析のデータと共にあとで発表したいと考えている。なお、2009 年 7 月 31 日の試料のみ、アンチモン濃度が 1240 ppm と 10 月以降の平均値の 2 倍近い値を持っていた。恐らく、札幌市ではゴミの仕分けの仕方が 2009 年の 7 月から大幅に変わったために、ゴミの内容物も 7 月以前と 10 月以降で大きく変化した事を反映しているのだろうと推察している。

前節のペットボトル中のアンチモン含有量の

定量結果から、PET ボトル容器平均アンチモン含有量を 156 (mg/kg) とする。平成 20 年度札幌市環境局報告書によると、札幌市 PET ボトル処理量は 5,940 (t)、札幌市 PET ボトル分別回収率は 84 % なので、分別回収されない PET ボトルが一般ゴミに混じって、全て燃やされると仮定すると、一年間に札幌市で焼却される PET ボトル予想量は 1134 (t) となる。そうすると、一年間に札幌市で焼却される PET ボトル由来のアンチモン量の予想量は  $1134 \times 156 / 1000 = 176$  (kg) と計算される。この半分が飛灰に分配されると仮定する。

一方、白石清掃工場の担当者にうかがったところ、1 年間に白石清掃工場で生成される飛灰量は 4342 t で、白石清掃工場が札幌市の約 40 % の焼却量を占めることから、1 年間に札幌市の清掃工場で生成される飛灰全量は約 11,100 t となる。以上の事から、札幌市の清掃工場で生成される飛灰中の PET ボトル由来のアンチモン濃度は  $176 \times 0.5 / 11,100 \approx 8$  (ppm) だと計算される。つまり、飛灰中のアンチモンのうちのたった 1 % 程度が、リサイクルせずに焼却された PET ボトルという意外な結果になった。恐らく、PET ボトルのリサイクルにより作られたプラスチック製品、例えば卵のパックや、難燃助剤としてアンチモンが添加されたプラスチック製品による寄与が大きいのだろうと推察している。

## 5. その成果の評価と今後の方針

毛髪試料の放射化分析をする場合には、諸先輩から指摘されたように、アンケートなどの周到なる情報のある試料について系統的に分析する必要があり、インドネシアなどの地域の試料に着いて分析する際にも留意して行きたい。

PET ボトル容器についての研究結果は、水へのアンチモンの溶出実験とともに、成果を発表する予定でいる。

飛灰試料については現在 MPGA でカドミウムを分析しており、さらに ICP 発光分析の結果も合わせて、学術誌に発表する予定でいる。

### [参考文献]

Yasutake Akira, Matsumoto Miyuki, Yamaguchi Masako and Hachiya Noriyuki (2004) Current Hair Mercury Levels in Japanese for Estimation of Methylmercury Exposure. JOURNAL OF HEALTH SCIENCE Vol. 50 (2004) , No. 2 120-125.

T. Takeuchi, T. Hayashi, J. Takada, Y. Hayashi, M. Koyama, H. Kozuka, H. Tsuji, Y. Kusaka, S. Ohmori, M. Shinogi, A. Aoki, K. Katayama,

T. Tomiyama (1982) Variation of elemental concentration in hair of the Japanese in terms of age, sex and hair treatment. J. Radioanal. Chem., Vol. 70 (1982) 29-55.

Matsubara J, Machida K. (1985) Significance of elemental analysis of hair as a means of detecting environmental pollution Environmental Research 38: 225-238.

高橋ユリア、大森左興子(2000)「毛髪の多元素放射化分析」放射化分析 No. 11. pp. 2-6.

大森左興子 (1999) 「毛髪の多元素放射化分析—環境汚染物室曝露指標とその生体影響度把握への適用」放射化分析 No. 8. pp. 22-29.

N. Furuta, A. Iijima, A. Kanbe, K. Sakai and K. Sato (2005) "Concentrations, enrichment and predominant sources of Sb and other trace elements in size classified airborne particulate matter collected in Tokyo from 1995 to 2004. J. Environ. Monit. 7: 1155-61.

坂本広美, 金子栄廣 (2007) PET ボトルとそのリサイクル製品に含まれる Sb 及び Ge の定量 環境化学 17, 1-6.

N. Watanabe, S. Inoue, and H. Ito (1999) Mass balance of arsenic and antimony in municipal waste incinerators, Journal of material cycles and waste management Vol.1, 38-47.

K. Nakamura, S. Kinoshita and H. Takatsuki, (1997) The origin and behavior of lead, cadmium and antimony in MSW incinerator. Waste Management, 509-517.

平成 20 年度札幌市環境局報告書  
[http://www.city.sapporo.jp/kankyo/management/e\\_ms\\_jigyosha/houkokushoten.html](http://www.city.sapporo.jp/kankyo/management/e_ms_jigyosha/houkokushoten.html)

## 6. 成果の公表

〔学会発表〕①「札幌市における PET ボトル樹脂中に含まれるアンチモンの環境動態」

川村英亮、豊田和弘 2010 年 1 月 26 日

放射化分析専門研究会 京都大学原子炉実験所

4-7

カワウ(*Phalacrocorax carbo*) における有機態ハロゲン(EOX)の体内分布と蓄積特性  
 Distribution and Accumulation Characteristics of Extractable Organic Halogens (EOX)  
 in Organs and Tissues of Great Cormorant  
 愛媛大学農学部 河野公栄, 松田宗明

はじめに

有機ハロゲン化合物は、環境中で安定しかも生物に対し毒性影響を及ぼすことから、環境化学の研究分野では喫緊に検討すべき環境汚染物質として国際的にも認識され、残留性有機汚染物質(Persistent Organic Pollutants: POPs)として地球規模での大気、海洋などの環境レベル把握と動態解析が行われている。他方、生物に関しても蓄積レベルの検討が行われ、それら化合物の化学的性質から主に脂肪組織に蓄積することが明らかにされてきた。しかしながら近年、ヒト血液中に代表的な有機ハロゲン化合物である塩素化ビフェニール(PCBs)の水酸化代謝物(水酸化PCBs: HO-PCBs)が、脂肪組織に比べむしろ血液中に高濃度で存在することが明らかにされ、その毒性影響が懸念されている。特に欧米では、PCBs汚染魚の多食者の子供に脳機能の発達障害が観察され、HO-PCBsの影響が指摘されている。実際、ラットを用いた *in vitro* の試験結果、HO-PCBs が脳神経細胞の樹状突起の伸長を阻害し、学習能力の低下を招くことが報告されている。そこで本研究では、PCBsをはじめPOPの体内濃度が高い魚食性の野生鳥類であるカワウを対象に、血液試料をはじめ、POPの蓄積組織として代表的な脂肪組織及びその他の組織・器官について、EOX濃度レベルを比較検討した。

試料と方法

カワウ試料は、琵琶湖 竹生島において2006年7月と2007年6月に、害獣駆除が行われた死亡個体を許可のもとに採取した。これらの採取試料について、解剖によって組織・器官および血液試料を分取し、分析まで -20℃以下で凍結保存した。EOX分析は、有機溶媒による抽出後、無機ハロゲンを除去しポリエチレン管に溶封した後、日本原子力研究開発機構 JRR-3を用い、INAAを行った。中性子放射化等の条件は、ドライアイスで試料を冷却しつつ、中性子束密度  $4.7 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$  で、2分照射後、直ちに Canberra Model GX1519-7500SL

及び Canberra Model 556A を用いγ-スペクトロメトリーを行った。

PCBs 分析については、EOX 分析用に調製した有機溶媒粗抽出液の一部を分取しヘキサン洗浄水を加え振とう後静置し、上層の有機溶媒層を回収した。さらにその有機溶媒層中に溶存する妨害物質を除去するために濃硫酸を加え振とうし、酸分解処理を行った。その後、さらに共存妨害物質を除去するためにアルミナカラムクロマトグラフィーを行い得られた PCBs を含む溶出画分の濃縮液をガスクロマトグラフ質量分析計(HRGC/HRMS)を用い、PCBs を定量した。なお HRGC/HRMS は Agilent 社製 6890 型及び日本電子製 JMS-800D 型を用い、GC 用のキャピラリーカラムとして HT-8 PCB(関東化学製、カラム長 60m, 内径 0.25mm)を用いた。なお分析操作時における分析誤差を明らかにするためにクリーンアップスパイク及びシリンジスパイクとして PCBs の  $^{13}\text{C}$  ラベル化合物を用いた。

結果と考察

分析に供したカワウの全ての組織・器官試料から EOX が検出された。カワウ成鳥 (♂) 1 個体の組織・器官中 EOX の濃度範囲は  $0.70 \sim 31 \mu\text{g/g}$  (湿重) であり、最低濃度は腎臓から、最高濃度は脂肪組織から検出された。ちなみに分析に供したもう 1 個体 (成鳥、♂) も同じく脂肪組織が高濃度を示し、組織・器官中の濃度分布は同じ傾向を呈した。図 1 に、カワウの脂肪組織抽出液中に中性子を照射して得られた γ 線スペクトルを示す。 $^{38}\text{Cl}$ ,  $^{80}\text{Br}$ ,  $^{128}\text{I}$  のピークを確認することができる。

図 2 にはカワウ 成熟オス 2 個体の組織、器官における EOX 濃度を示している。脂肪組織で濃度が高いのは、EOX を構成する有機ハロゲン化合物が疎水性で脂溶性に富むことを示唆している。EOX を構成する塩素、臭素及びヨウ素の濃度関係は、有機態塩素(EOCl) > 有機態臭素(EOBr) > 有機態ヨウ素(EOI) を呈し、地殻存在度と同じ順位であり、これまで検討した他の野生生物や環境

試料と同じ傾向を示した。ここで、脂肪組織に次いで脳が高濃度であることは注目に値する(図3)。

脳の組織はトリグリセロールなどの中性脂質の含量は低く、極性脂肪であるリン脂質の含有量が多いことが知ら

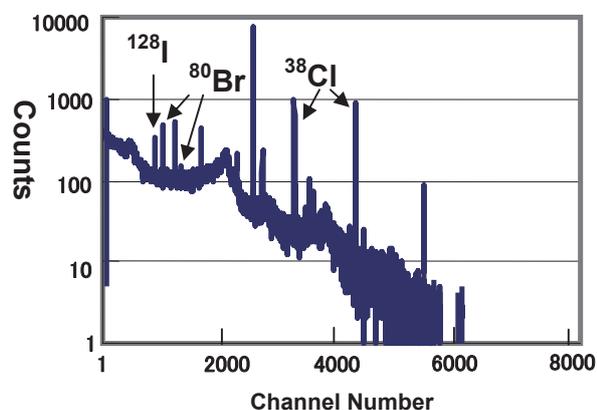


Fig.1  $\gamma$ -Spectrum of Extractable Organohalogenes (EOX) Determined in Fat Tissue of great cormorant.

れている。それらの脂質に親和性の強い有機ハロゲン化合物が脳に蓄積している可能性を本結果は示唆している。

脳には血液・脳関門が存在し生体異物である有機ハロゲン化合物は一般には血液を介した脳への移行は少ないと考えられるが、本結果は脳へ移行しやすい有機ハロゲン化合物の存在を示唆しており、その脳への毒性影響が懸念される。これまで有機塩素化合物(DDTs, PCBs)等の脳への蓄積に関して、脂肪組織に比べ低レベルであることが明らかにされている。したがってこれらの代謝分解物でリン脂質との親和性を獲得した極性化合物が脳に集積している可能性が考えられる。脳中EOXのTOCl, TOBr, TOI組成比はTOClが最も大きく、右図に示すように、TOClとTOBr、及びTOClとTOI間には、組織・器官間で若干異なるものの一定の関係が見られた(図4)。

筋肉試料に関して、EOX中のEOClとPCBs中のCl濃度の関係について検討したところ、EOCl濃度がPCBs濃度より2桁程度高く、EOCl濃度が高いほどPCBs濃度も高くなる傾向を呈した(図5)。

以上、本研究で検討したカワウ試料に関して、脂肪組織中濃度に匹敵する高濃度のEOXが脳組織から検出され、

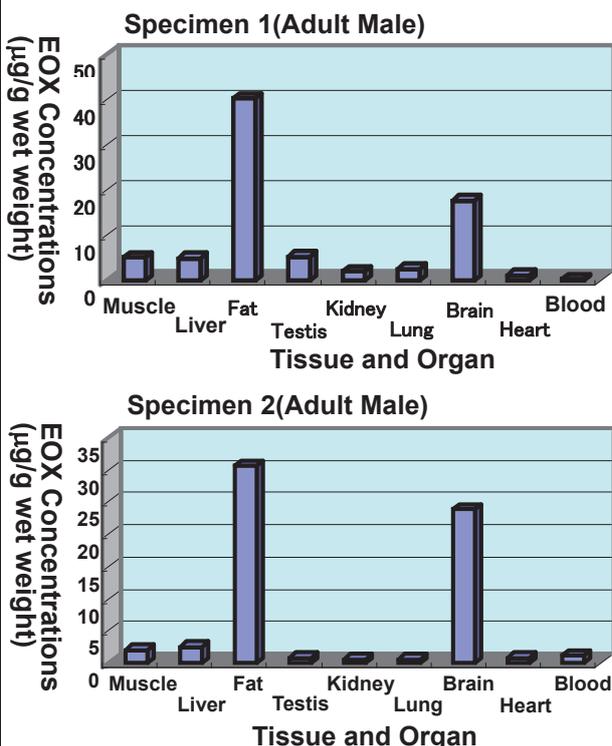


Fig.2 EOX concentration in tissue and organ.

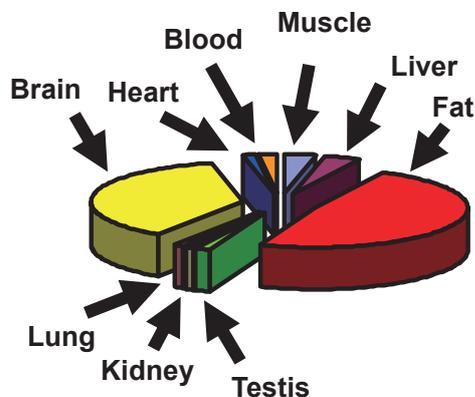
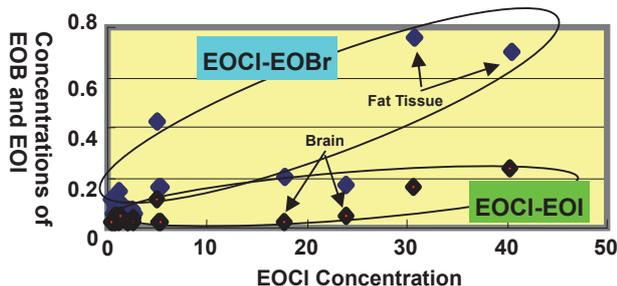
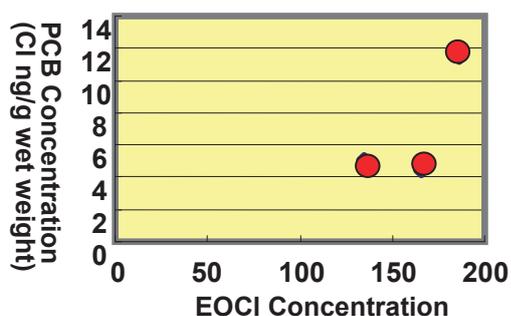


Fig.3 Distribution of EOX in tissue and organ of Great Cormorant.

脳に集積しやすい有機ハロゲン化合物の存在が明らかとなった。その毒性影響が懸念され化学構造の解明が望まれる。またカワウ試料中のEOX濃度は、他の生物に比較して高濃度でありEOXによる野生生物汚染研究に関して、カワウは絶好の生物試料と云え、新たな汚染物質の存在の確認、化学構造及びその給源解明に大きく寄与するものと考えられる。



**Fig.4 Relationships between EOCI and EOB/EOI in Organ and Tissue of Great Cormorant.**



**Fig.5 Relationships between PCBs and EOCI Concentrations (ng/g wet weight)**

研究成果

河野公栄, 森田昌敏, 北部北太平洋で捕獲されたプランクトン及び魚資料中の有機態ハロゲン(EOX)の放射化分析, 2008 日本放射化学会・第 52 回放射化学討論会要旨集, 103, 広島, 9 月 (2008)

河野公栄, Falandysz, J., 森田昌敏, 中性子放射化法 (INAA)によるバルト海産ネズミイルカ中の有機態ハロゲン分析とその餌生物からの濃縮特性, 第 45 回アイソトープ・放射線研究発表会要旨集, 153, 東京, 7 月 (2008)

Kawano, M., Falandysz, J., Morita, M., Instrumental neutron activation analysis of extractable organohalogens in marine mammal, harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) and its feed, Atlantic herring (*Clupea harengus*), from the Baltic Sea, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 278, 263-266 (2008)

河野公栄, 松田宗明, 中性子放射化分析法による環境試料の有機態ハロゲン(EOX)分析-魚食性野生鳥類カワウ (*Phalacrocorax carbo*)からの検出, 平成 21 年度原子力機構施設利用一般共同研究成果報告会, 東京大学大学院工学系研究科原子力専攻, 東京大学, 8 月 (2009)

志岐勇馬, 河野公栄, 松田宗明, 森田昌敏, カワウ (*Phalacrocorax carbo*) の血液、肝臓及び胆のう間における水酸化 PCBs(HO-PCBs)の蓄積特性, *環境化学*, 19, 77-86 (2009)

河野公栄, 志岐勇馬, 梶 拓也, 松田宗明, 須藤明子, 森田昌敏, 有機態ハロゲン(EOX)のカワウ (*Phalacrocorax carbo*)体内における組織器官分布. 2009 日本放射化学会年会・第 53 回放射化学討論会, 講演要旨, 75 東京, 9 月 (2009)

河野公栄, 志岐勇馬, 梶 拓也, 松田宗明, 須藤明子, 森田昌敏, 琵琶湖産カワウから検出される有機態ハロゲン(EOX)と塩素化ビフェニール(PCBs), 第 47 回アイソトープ・放射線研究発表会要旨集, 154, 東京, 7 月 (2010)

河野公栄, 環境化学研究分野における放射化分析の利用  
-野生生物から検出される有機態ハロゲン-, 日本放射化学  
会誌 別冊, 11, 27 (2010)

## 4-8

ミヤコグサ種子中の微量元素集積に関わる QTL の解析  
 Analysis of QTL related to trace elements accumulation  
 in seeds of *Lotus japonicus*

筑波大学 アイソトープ総合センター 古川 純

### 研究の目的と意義

ファイトレメディエーションは有害金属などによって汚染された土壌を対象とした環境浄化手法であり、植物の金属元素に対する吸収・集積能力を活用するものである。現在主に用いられている客土法などに比べて、環境への負荷が少なく低コストであることから注目されている。ファイトレメディエーションによる環境浄化をより効率的に達成するためには、有害金属への耐性、高い金属集積能力、バイオマスが大きいといった特徴を持っている植物を用いることが望ましい。しかしこのような理想的な植物はこれまでに見つかっておらず、多くの場合、重金属超集積植物と呼ばれる野生植物が用いられている。重金属超集積植物は他の植物と比較して100倍以上の重金属を蓄積する植物であり、現在までに約400種が同定されている。しかしながらこれらの植物には、バイオマスが非常に小さい、生育速度が遅い、生育方法が確立していない、といった問題があることから、現在ではバイオマスが大きく、かつ生育方法が確立している栽培作物において有害金属耐性・集積能力を強化することが必要であると考えられている。また栽培作物は多くの場合直接食用に供される植物であることから、金属元素含有量の制御に関わる遺伝子の同定は、分子マーカーを用いた育種や品種選抜にも貢献することが可能である。特に鉄や亜鉛に関しては世界の様々な地域で欠乏症に悩まされていることから、これらの蓄積に関連する遺伝子の同定は人間にとっても必須元素の摂取といった観点から大きな意義がある。そこで本研究では分子生物学におけるマメ科のモデル植物であるミヤコグサ (*Lotus japonicus*) を用いて、金属集積能力に関わる遺伝子の同定を目的とした解析を行った。またミヤコグサで同定された遺伝子は、染色体の類似性を利

用してダイズでも取得が容易であることから、よりバイオマスの大きいダイズを用いた環境浄化やダイズ種子中の金属元素含量の制御に向けた重要な情報を与えるものである。

### どのように行ったか

先行研究からミヤコグサの主要実験系統である Miyakojima MG-20 と Gifu B-129 (図1)の間では、亜鉛を含む複数の金属元素の集積能力に差があることが示されていたため、本研究ではこれらの系統の交配により作成される組換え自殖系統を対象とした元素集積量の解析を行った。測定結果から亜鉛を主としたミヤコグサ種子中の金属集積を司る遺伝子座を明らかにすることで微量金属元素の蓄積に関連する遺伝子の同定を試みた。植物の金属集積は複数の遺伝子によって制御され、個々の遺伝子が作用することで相加的な形質を示すと考えられる。このような場合、金属集積の形質を左右する個々の遺伝子座は QTL (量的形質遺伝子座) と呼ばれ、QTL を明らかにすることで機能している遺伝子の存在する領域を特定する QTL 解析という手法が広く用いられている。QTL 解析を行うためには、金属蓄積量に差がある親を交配した後代が必要となるが、ミヤコグサはナショナルバイオリソースプロジェクトにおけるバイオリソースの収集・保存・提供の対象植物であり、Miyakojima MG-20 と Gifu B-



<http://www.shigen.nig.ac.jp/bean/lotusjaponicus/top/top.jsp>

図1 ミヤコグサ主要実験系統

左 : Miyakojima MG-20、右 : Gifu B-129

JRR-3、PN-1&2、放射化分析 (ライフサイエンス)

129 を親とした組換え自殖系統 (Recombinant Inbred Lines; RILs) 205 系統が提供されている。組換え自殖系統は純系間 (ここでは Miyakojima MG-20 と Gifu B-129 間) の交配を行い、その子孫について個々の植物体の自殖による遺伝子型の固定が行われた系統である。これらの系統では、全ゲノムをカバーする分子マーカーによって、どの組換え自殖系統のどの部位が Miyakojima MG-20 型の遺伝子であるか、あるいは Gifu B-129 型遺伝子であるかといった遺伝子型についての情報が決定されている。また、提供される組換え自殖系統の種子は、同一土壌、同一環境で採取されており、分譲された種子をそのまま元素量の比較に用いても遺伝子型による表現型として解析することが可能という利点がある。

これらの種子における金属元素含量を、非破壊での高感度測定が特徴である中性子放射化分析法により解析した。各系統の種子を高純度ポリエチレン製のシートに封入し、それらをさらに気送管用の OUTER キャプセル内に入れて照射を行った。系統別種子試料の最低重量は 20 mg (10ヶ以上の種子を含む) であり、照射時間は 17 分とした。日本原子力研究開発機構の研究炉 (JRR-3) において中性子線 (中性子束:  $5.2 \times 10^{13}$  neutron  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) を照射し、放射化された試料から発せられるガンマ線を Ge 半導体検出器を用いて検出することにより金属元素含量の定量を行った。本研究で対象とするミヤコグサの種子は堅い種皮に覆われていることから酸による分解に対して強固であり、完全に溶解することは困難である。そのため一般的な原子吸光分光法などによる測定では正確に定量できない可能性がある。特に微量金属元素の蓄積に関しては種子中での局在部位が明らかでないことが多いため、試料調整時の損失を最小限にするためには種子そのものに含まれる全量を非破壊で測定することが望ましい。また放射化分析では着目している元素以外にも多くの元素について同一サンプルで測定することが可能であるため、必ずしも意図していなかった元素の集積について新しい事実が見つ

かる可能性がある。マメ科植物においてはこれまでもダイズで亜鉛とカドミウムの集積に相関があることが報告されるなど、共通の機構によって複数の元素が集積されている可能性があることから、本研究でも他元素の集積との相関について着目した。

### どのような成果を得たか

本測定により K-40, Fe-59, Co-60, Zn-65, Sn-177m, Tl-208, Bi-214 の 7 核種の同時測定が可能であり、このうち Miyakojima MG-20 と Gifu B-129 で集積量に差が認められた元素は Co, Zn, Sn であった。Co は Miyakojima MG-20 において Gifu B-129 の 2.9 倍の集積量が示され、Zn と Sn では逆に Gifu B-129 において Miyakojima MG-20 のそれぞれ 1.5 倍、1.4 倍の集積量であった (図 2)。

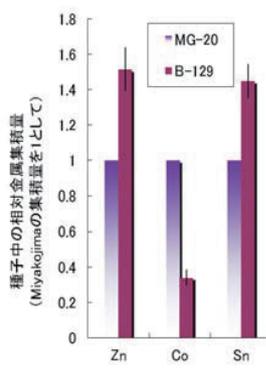


図 2 Miyakojima MG-20 および Gifu B-129 における種子中の金属元素含有量比 (Miyakojima MG-20 を 1 とした相対金属含量)

これら 3 元素について RILs から Zn について 43 系統、Co, Sn について 29 系統を用いた測定を行い、元素集積の原因となる遺伝子の位置情報を得る QTL 解析を行った。各系統の元素含量を図 3 に示す。ソフトウェア (j/qtl v1.2.1) を用いてそれぞれの原因遺伝子が座乗している可能性のある位置を解析したところ、まだ十分な精度には達していないものの、Zn の集積に関連する遺伝子が第 2 染色体の約 23.6-29.1 cM に、Co と Sn の集積に関連する遺伝子がそれぞれ第 3 染色体の約 55.1-70.4 cM と 82.4-89.9 cM の位置に存在することが示唆された (図 4)。ミヤコグサのゲノム情報からこれらの位置に座乗すると考えられる

金属イオン輸送体をコードする遺伝子を検索すると、*HMA2* (第2染色体 24.1 cM)、*MTP1* (第3染色体 58.2 cM)、*CHX19*(第3染色体 87.5 cM)、*CHX28* (第3染色体 88.2 cM) が存在していた。特に Zn の QTL と一致している *HMA2*は種子への金属輸送に関与することが示唆されている遺伝子であり、Zn 集積を制御している可能性が高いと考えられる。

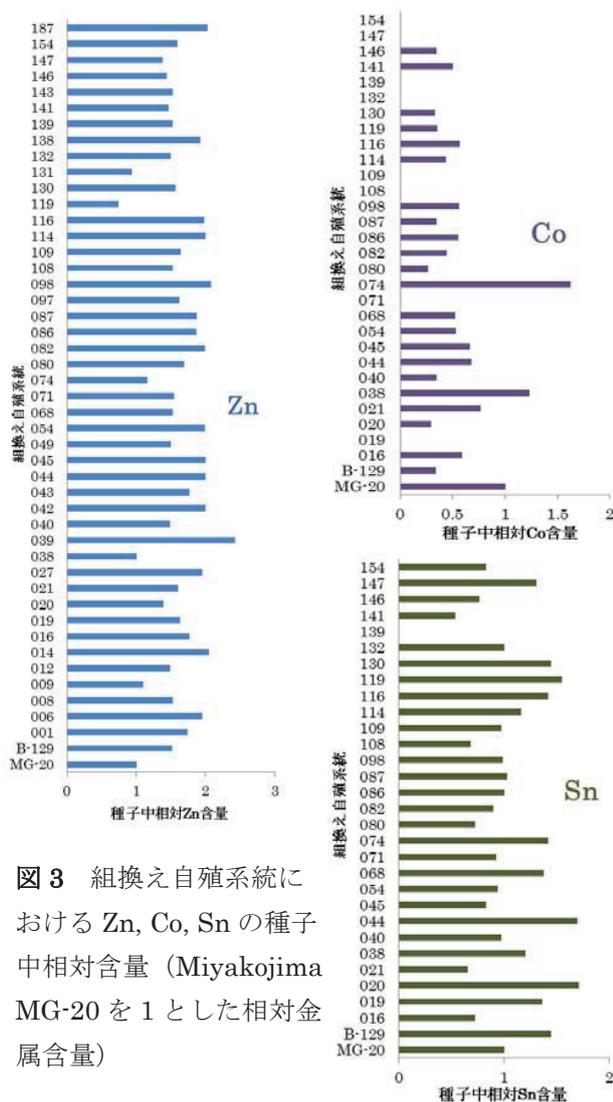


図3 組換え自殖系統における Zn, Co, Sn の種子中相対含量 (Miyakojima MG-20 を 1 とした相対金属含量)

成果に対する評価

本研究に関連して理化学研究所のサイクロトロンにより製造された <sup>65</sup>Zn を用いたトレーサー実験により、ミヤコグサ幼植物における経根 Zn 吸収速度の解析も行った。水耕栽培により約 4 週間植物育成器の中で育成し、生育段階の揃って

る個体を選抜して <sup>65</sup>Zn を含む水耕液に移し換えた。2 日間の処理を行った後に収穫し、地上部と根に分割してそれぞれに含まれる <sup>65</sup>Zn の量をガンマ線量により測定した。こちらの解析でも地上部において Miyakojima MG-20 に比べ Gifu B-129 で約 2.3 倍の Zn 吸収が認められ、同じく RILs から 20 系統について測定し QTL の候補を得たところ、第 2 染色体の約 11 cM の位置に Zn 吸収速度の差異を司る遺伝子がある可能性が示唆された (図 4)。この位置は先の種子への Zn 蓄積に関与すると考えられる QTL とは異なっており、地上部への Zn 輸送と種子への Zn 蓄積は異なる遺伝子によって独立に制御されていることが示唆された。また Zn と Sn はともに Gifu B-129 で高い蓄積を示したが、QTL は異なっており、独立に制御されているものと考えられる。これまでのところ同一の遺伝子により複数の金属元素の蓄積が共通に制御されていると考えられるような QTL は得られていないが、系統数を増やした解析により新たな QTL が得られる可能性もあることから今後も着目していく。

本研究により特定された QTL に金属輸送に関与すると考えられる輸送体遺伝子の存在が予測されたことから、それらの発現ならびに機能解析を行うことで各元素の集積様式の違いの原因となる遺伝子を特定することが可能になるものと

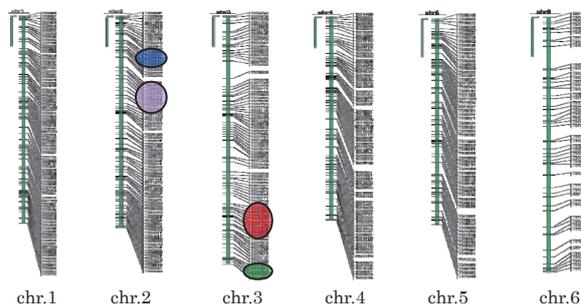


図4 ミヤコグサ染色体上の金属蓄積関連 QTL (左からミヤコグサ第 1~6 染色体)  
 ● : 栄養成長期 Zn 吸収速度関連 QTL  
 ● : 種子中 Zn 蓄積関連 QTL  
 ● : 種子中 Co 蓄積関連 QTL  
 ● : 種子中 Sn 蓄積関連 QTL

考えている。また放射化分析で得られた QTL とトレーサー実験から得られた QTL が異なっていることから、測定対象とする成長段階や組織、あるいは元素の総量であるか吸収速度であるかといった観点が異なった解析を行うことで、同一元素の集積でも品種間差の原因となる遺伝子が異なることが示唆された。このことから単純な地上部への金属輸送の制御のみでは種子や可食部の金属含量を制御出来ないことを示しており、個々の役割を担う遺伝子を同定し、それぞれの遺伝子の機能を詳細に検証する必要があることを示している。本研究によりそれらの対象となる遺伝子の候補を複数得ることができた。

### 今後の方針

これまでの解析から、Zn, Co, Sn の集積に関連する QTL が得られている。しかしながら特定された領域がまだ広範囲にわたるため、金属集積を制御する遺伝子を同定するに至っていない。継続して組換え自殖系統の解析を進めることにより、それぞれの染色体上の金属集積関連 QTL の領域を狭め、精度を高めていく。また QTL 解析は複数の遺伝子座が関与する場合を想定した解析であるが、得られた QTL は Zn, Co, Sn それぞれについて単独である。これは解析に用いた系統数が少ないことで統計上有意に同定される QTL が少ないためであり、系統数を増やしていくことで新たな QTL が得られるものと考えている。これまで Ge 半導体検出器の占有可能時間が主な律速要因となっていたが、平成 22 年度に筑波大学における Ge 半導体検出器の整備が進む予定であることから、より一層の解析系統数の確保が可能になるものと考ええる。これによりミヤコグサのナショナルバイオリソースプロジェクトにおいて用意されている 205 系統のうち入手可能な系統を全て解析することで、より高精度な QTL 解析を行うこととする。また金属集積関連 QTL を狭めるための測定を継続しながら、得られた QTL の情報からダイズ種子における金属集積について解析を行う。ミヤコグサとダイズは同じマメ科の植物

であり、染色体間に相同性があることが報告されている。ミヤコグサで得られた QTL 情報からダイズの染色体で関連遺伝子が座乗していると考えられる部位を推定し、ダイズにおける種子中の金属集積も同様に制御されているか検証する。ダイズにおいては組換え自殖系統が複数整備されていることから交配に用いた親株の表現型が Miyakojima MG-20 と Gifu B-129 と類似な組み合わせを選んで解析を行う。

### 成果の公表

学会発表等

1) 各種放射線計測手法を用いたミヤコグサにおける金属集積機構の解析

古川純<sup>1</sup>、石本光憲<sup>2</sup>、佐藤忍<sup>1</sup>

<sup>1</sup>筑波大・生命環境, <sup>2</sup>東京大・工学系原子力

日本アイソトープ協会オータムスクール

(野田市、平成 21 年 10 月 31 日)

2) Quantitative trait locus analysis for seed zinc accumulation in model legume, *Lotus japonicus*

古川純<sup>1</sup>、石本光憲<sup>2</sup>、佐藤忍<sup>1</sup>

<sup>1</sup>筑波大・生命環境, <sup>2</sup>東大・工学系原子力

Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry '09

(米国・Napa、平成 21 年 12 月 1 日)

4-8

4-9

ディーゼル排気粒子 (DEP) に含まれる微量金属の分析と生体影響に関する研究  
 An analytical study on biohazardous trace metals in Diesel Exhaust Particles (DEP)

笠原 茂、野矢 洋一、関 興一、久下 裕司

Shigeru Kasahara, Youichi Noya, Koh-ichi Seki, Yuji Kuge

北海道大学アイソトープ総合センター

Central Institute of Isotope Science, Hokkaido University

1. はじめに

我々は、これまでにディーゼル排気微粒子 (DEP) 中の生物活性物質探索のために、エストロゲン活性および血管弛緩作用を指標として、DEP を、ヘキサン、ベンゼン、ジクロロメタン、メタノール、アンモニア水、塩酸と、無極性から極性へと連続的に溶媒抽出を行ない、更に、細分画を行ない、種々の化合物を見出して来た (アルキルジベンゾチオフェン類、フェナンスレン誘導体、アルキルトリメチルベンゼン誘導体、ベンゼンカルボン酸類)。特に、ニトロフェノール類は血管弛緩作用を有することが見出され健康障害との関連が注目された。さらにニトロフェノール類のうち、4-ニトロフェノール (pNP)、2-メチル-4-ニトロフェノール (2M4NP)、3-メチル-4-ニトロフェノール (3M4NP) および4-ニトロ-3-フェニルフェノール (4N3PP) は、血管弛緩作用のみならず、生殖器系、内分泌系への影響も確認され、これらのヒトへの影響および環境への負荷等について明らかにすることは緊急の課題であると考えられ、ディーゼル排気から排出されているニトロフェノール化合物の定量的分析を我々のグループが開発した迅速かつ簡便な測定法 (分析法) をもちいて、排気粒子のみならずガスについても実施した<sup>1)</sup>。その結果、粒子 (DEP)、ガス (Gas) のいずれにおいても多量のニトロ化合物が環境中に排出されていることを明らかにした。その結果は、Table 1, Table 2 に示す。

Table 1 粒子 (DEP)

定量値 (μg/g DEP)						
mNP	oNP	pNP	4N3MP	4N2MP	4N3PP	回収率
7.9	8.6	174	65.8	67.1	44.7	0.9

mNP : 3-ニトロフェノール、oNP : 2-ニトロフェノール

Table 2 ガス (Gas)

定量値 (μg/m <sup>3</sup> )					
mNP	oNP	pNP	3M4NP	2M4NP	4N3PP
ND	6.3	11.7	3.4	1.2	ND

このように排気ガス及び排気粒子中の健康影響有機物資の分析について大きな前進が見られた。

近年、DEPの健康影響物質として、ガスあるいは粒子とともに、PN2.5といわれる名の粒子の健康障害因子としての重要性がにわかに注目されるようになってきた。ナノ粒子は低分子有機物の小さな集合体からなっているものと推測されるが、その粒子の核として金属の微粒子などが考えられ、DEP中の金属について明らかにすることに興味もたれた。

我々は、平成7年度から、コバルト (Co) の植物体内における分布状態や集積の機序について明らかとすることを目的としてこれまでに、放射化分析法—イメージングプレート画像解析法の組み合わせにより、Coと亜鉛 (Zn) の葉内分布を明らかにした。

この方法を適用し、DEP、およびエンジンオイルに含まれる環境汚染微量金属の分析を目的に本研究を実施した。

2. 実験

ディーゼル排気 (DE) の捕集は国立環境研の装置を用いて行った。DEをステンレス製の希釈トンネル (直径 30 cm) に導入し、清浄空気です3倍希釈したのち、概ね、35℃に保たれた希釈トンネル内を3.6m<sup>3</sup>/minの流量で流した。粒子

状物質は希釈トンネル内で沈着、捕集した。捕集した粒子状物質に熱中性子を照射し、放射化を行った。なお、放射化は日本原子力研究開発機構原子力科学研究所で行った。放射化された試料中のインジウム(In-116m)、ヒ素(As-76)、マンガン(Mn-56)、マグネシウム(Mg-27)、クロム(Cr-51)、鉄(Fe-59)、亜鉛(Zn-65)、コバルト(Co-60)をGe半導体検出装置(SEIKO EG&G社製)で定量した。

### 3. 結果

DEPに含まれている金属元素重量をTable 3、エンジンオイルに含まれている金属元素重量をTable 4に示す。

Table 3(DEP) 重量:  $\mu\text{g}$

金属元素	DEPの採取年月日			
	H10.3	H12.1	H12.4	H17.12
照射施設: 日本原子力研究開発機構内原子炉 3号炉 照射日: 平成21年1月27, 28日 中性子照射時間: 5分照射*又は20分照射** 試料 (DEP) の重さ: 1g				
インジウム* (In-116m)	ND	ND	ND	ND
ヒ素* (As-76)	4.9	3.1	2.6	4.0
マンガン* (Mn-56)	0.3	0.2	0.2	0.4
マグネシウム* (Mg-27)	155.3	155.8	192.5	141.4
クロム** (Cr-51)	129.0	26.33	53.67	43.55
鉄** (Fe-59)	96.3	49.8	ND	113.1
亜鉛** (Zn-65)	137.60	323.8	378.8	259.3
コバルト** (Co-60)	0.1	0.1	0.9	0.1

Table 4(エンジンオイル) 重量:  $\mu\text{g}$

金属元素	エンジンオイルの状態	
	使用前	使用后
照射施設: 日本原子力研究開発機構内原子炉 3号炉 照射日: 平成22年3月12, 18日 中性子照射時間: 30秒照射*又は及び20分照射** 試料 (エンジンオイル) の容量: 30ml		

インジウム* (In-116m)	ND	2.0
ヒ素* (As-76)	ND	ND
マンガン* (Mn-56)	0.1	0.3
マグネシウム* (Mg-27)	42.1	14.0
クロム** (Cr-51)	1.3	3.0
鉄** (Fe-59)	ND	ND
亜鉛** (Zn-65)	538.2	553.6
コバルト** (Co-60)	ND	0.1

Table 3に示したように、DEP中からはヒ素、マンガン、マグネシウム、クロム、鉄、亜鉛、コバルトが検出された。一方使用後のエンジンオイルにはTable 4に示したようにDEP中に含まれていたマンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、コバルトのほかにインジウムが検出された。このうちインジウムとコバルトを除くといずれも使用前のエンジンのオイルに含まれているものであった。それに対しヒ素は使用前、使用后いずれのエンジンオイルからも検出されなかった。DEPに含まれていたヒ素は、排出基準値が低く、健康障害への影響も大きいので、環境中に排出することを極力減らすことが求められている金属である。これらの結果は、DEPの生体影響に関する研究は有機分子についてのみならず、微量金属についてもなされる必要があることを示している。

#### 参考文献

- 1) Y Noya, K Seki, et al., Improvement of an efficient separation method for chemicals in diesel exhaust particles: analysis for nitrophenols, ESPR (Environmental Science and Pollution Research), 15 (4),318-321 ,2008

## ガンジス川流域のヒ素汚染地域の土壌中のヒ素分析

宮崎大学産学連携センター 田辺 公子

### (1) 研究の目的と意義

近年、ガンジス川をはじめとする大河流域での地下水ヒ素汚染が大きな社会問題となっている。第二次大戦までは、川や溜池などの地表水を飲料水としていた住民が、保健衛生上の理由等で UNICEF によって掘削された井戸を利用し、飲料水の大部分を井戸水で賄うようになった。しかし、その井戸水がヒ素によって汚染されており、これを飲料水とした住民の健康が害され、慢性ヒ素中毒患者を発生させ、皮膚障害、内臓障害、悪性腫瘍等の障害を引き起こしている。またそのヒ素の起源はヒマラヤ山脈などでの中世代後期の造山運動によって噴き出たマグマ中のヒ素が風化して大河によって運ばれて中・下流域に堆積したこと由来し、さらに何らかの機構によって土壌中のヒ素が地下水に溶出し地下水砒素汚染が発生したと考えられている。それゆえ地下水砒素汚染はヒマラヤ山脈などを源流とするガンジス川や黄河などのアジアの大河流域の広範囲に共通した問題となっている。さらにそれらの地域の多くは発展途上国であり、自国での解決が大変難しい状況にある。図 1 にアジア地域のヒ素汚染地図を示す。



図 1 アジアのヒ素汚染地図

(字は読めないが、図からヒ素分布を読み取って頂けると期待する。なお、図はアジア砒素ネットワークの作成。)

一方、宮崎大学グループはこれまで宮崎県土呂久鉱山からの流出するヒ素被害の調査および患者の支援に取り組み、解決に貢献してきた。この知識と経験を生かして 1997 年よりガンジス川流域（バングラデシュ、ネパール、インドなど）のヒ素汚染地域において、各種調査研究を行ってきた。これまでに、バングラデシュ、ジェソール県において、ヒ素の溶出が地下水流の地層中での還元状態で生じていることを明らかにした。また、その溶出機構を逆に利用した簡易ヒ素除去装置の開発を行い、現在、バングラデシュで約 100 基が稼働している。一昨年度からは JICA と共同で、インド、ウッタラプラデシュ州において、調査研究を行っている。

そこで本研究は上記調査研究の一環として地下水ヒ素汚染調査と合わせて調査地域のボーリングなどによって土壌試料を採取して土壌中のヒ素含有量分析を組織的に行うことを目的とする。これらを通じて地質層序を知り、さらに溶出機構の解明、さらに地下水砒素汚染への対策に貢献する事を期待する。本研究は、学術的な研究の意義に加えて、健康被害の原因解明による人命救助への貢献、国際貢献などの意義がある。

### (2) 研究方法

平成 20 年 12 月に研究協力者の瀬崎らが JICA と共同してガンジス川流域のインド国ウッタラプラデシュ州バライチ県テジュワプル郡チェトラ村において 200～250m 深さまでのボーリングを 2 箇所行い、数百サンプルの土壌を採取し、日本国内に持ち帰った。図 2 にボーリング調査の様子を示す。平成 21 年にこれら採取土壌試料についてヒ素含有量分析を行った。ヒ素含有量分析は原子力科学研究所 JPR-3 の PN-1 気送管照射を用いて行い、また宮崎大学において並行して酸分解による処理後原子吸光分光光度計を用いた化学的な分析を行い、これらの結果の比較検討を行った。

JRR-3、気送管照射装置 (PN-1)、放射化分析 (環境試料)



図2 チェトラ村でのボーリング調査の様子

なお、宮崎大学ではこれまで上記の化学的分析によってヒ素含有量分析を行ってきた。しかし今回組織的なボーリング調査によって分析試料数が一気に増え、また海外で採取した試料を国内に持ち帰る必要上輸送する試料量を少なく抑えたい事などから化学的分析に対して中性子放射化分析の

(i) 試料の特別な前処理を必要としない、  
(ii) 試料中元素の絶対含有量分析ができる、  
(iii) 少量の試料による高感度計測が可能、  
(iv) 1試料あたりの測定時間もそれなりに短い、  
という利点を考え、今回の中性子放射化分析による共同研究を申請した。しかし一方で中性子放射化分析にも不利とまでは言えないが試料を入れるポリエチレン袋の作成および試料の袋への封入作業が必要であり、さらに原子炉中での中性子照射の熱流入による水蒸気生成による袋の破裂を防ぐために試料を十分に乾燥させる必要など

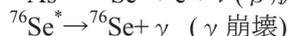
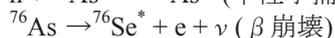
があり、特別ではないがそれなりの前行程は必要である。だが何より中性子放射化分析では試料中の測定含有元素の絶対量を曖昧さなく物理的に測定できる点は分析手法として絶対的強みである。ただ逆に測定対象の化学形態を全く区別できない点は不利な点である。化学形態についてはやはり化学的分析を必要とし、両者の相補的な測定が必要と言える。

続いて今回の測定試料作成の手続きを説明する。今回ボーリングした土壌試料は大部分が砂状であり、地面から引き抜く際にあふれ出る地下水に触れながら採取する形となったので、いずれの深度の土壌試料も同じ地下水に浸っている。そこで土壌試料を蒸留水を用いて洗浄し、濾過されて出てくる水の色が十分に透明になるまで繰り返した。これを各試料毎に乾燥、計量の後、不純物を含まない高純度ポリエチレンシートをポリシーラーで加工した袋に3重に封入した。最も外側の袋は原子炉での中性子照射の後に開封して別の袋と取り替えるが、内側の2重の袋は最後まで密封したままとする。なお2重目の袋は、1重目の袋が仮に残存水成分の膨張によって起こったとしても試料が外に出ないための保険である。平成21年度は2回の中性子放射化分析を行ったが、測定で1重目の袋が破れることはなかった。試料量は1回目は100mg程度、2回目は150mg程度とした。また標準試料としてろ紙に100ppmヒ素標準液を0、5、10、15マイクロリットル吸わせて乾燥させたものを作成し同様に袋に密封した。

さらに作成した試料は宅配便で大学開放研究室に送り平成21年6月と平成22年3月の計2回中性子放射化を行ってもらった。中性子照射は3号炉PN-1気送管照射装置を用い、アウターキャプセルの上下に試料袋を充填した。照射時間はそれぞれ10分、15分とし、冷却時間をそれぞれ3日半、5日半程度とした。今回の測定で最も大きなバックグラウンドとなった元素は予想通りナトリウムであった。冷却後は大学開放研究室実験室においてポリエチレン袋移し替え、測定器への設置後、試料の自動交換ロボットシステムを用い

て試料を自動的に交換しながら高純度ゲルマニウム検出器を用いて1試料あたり30分から50分間計測を行った。

今回の測定対象元素はヒ素であるが、反応過程を確認しておくとして中性子を捕獲したヒ素元素は以下の過程を経て崩壊する。



なお ${}^{76}\text{As}$ の半減期は1.078日である。また今回ガンマ線放出割合の最も大きな559keVガンマ線の計数値を利用した。図3に今回測定したガンマ線スペクトルの一例を示す。

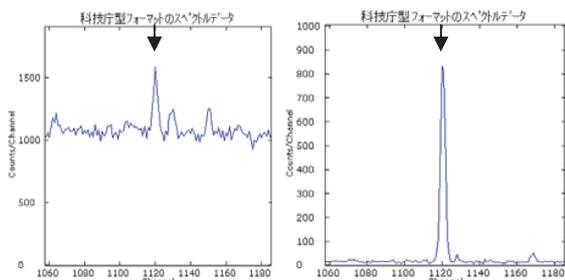


図3 ガンマ線スペクトル

(左図が測定試料、右図は標準試料。矢印は559keVの光電ピークを示す。)

次にガンマ線計測後のヒ素含有量決定の基準となる標準試料の検量線結果を図4に示す。結果は十分に満足できる直線性を示している。検量線はキャプセル毎に決定し、さらにキャプセル内の上下それぞれでも検量線を求めたが、一つのキャプセル内の上下での検量線の有意な差は認められなかった。

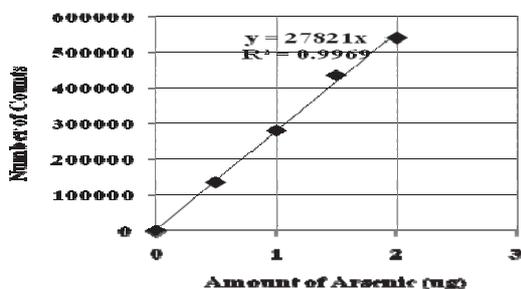


図4 ヒ素標準試料の検量線

(横軸はヒ素量、縦軸は光電ピーク計数値)

### (3) 研究成果

先に述べた方法を用いてボーリングによって採取した土壌試料のヒ素含有量分析の結果を図5に示す。測定結果は地表面に近いほどヒ素含有量が多い事を示している。さらに図6に同一土壌試料に対する中性子放射化分析による結果および化学的分析の結果を示す。化学的分析は同一土壌試料に対して独立した分析を2回行った。

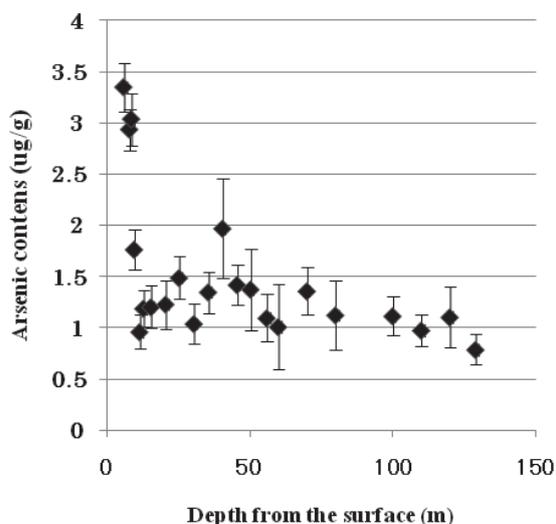


図5 平成21年6月の測定結果

(横軸は地表面からの距離、縦軸はヒ素含有量)

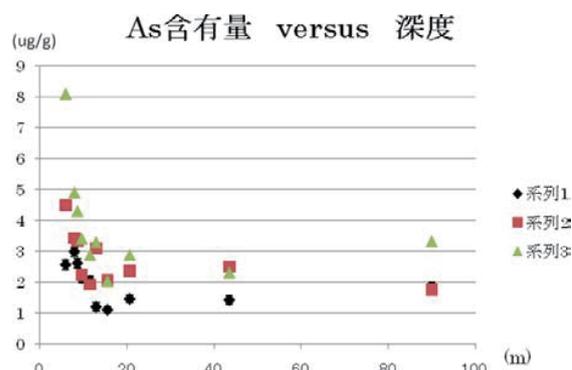


図6 平成22年3月の測定結果および化学的分析結果との比較

(系列1とあるのは放射化分析の結果、系列2、3は化学的分析の結果。横軸、縦軸は図5と同じ。)

また平成 21 年 6 月の放射化分析の結果を考察して、平成 22 年 3 月の放射化分析では冷却時間を長く取った。その結果、放射化したナトリウムからのガンマ線計数率を減じつつ、放射化したヒ素からの計数率を多く稼げたため誤差が小さくできた。中性子放射化分析に測定値と化学分析に測定値では若干の差はあるものの、同一の傾向を示している。

#### (4) 研究成果の評価

平成 21 年度中性子放射化分析による土壌試料中のヒ素含有量を十分な精度で測定できることが明らかとなった。これは今後の測定に十分に期待し満足できる結果である。また宮崎大学ヒ素放射化分析研究グループとしても大学開放研究室の指導を受けて放射化分析の手法を学習、確立するとともに、放射化分析に携わるメンバーの人数を増やし経験を積む事ができたことも大きな成果である。

さらに今回ボーリング調査をしたチェトラ村での土壌試料中のヒ素含有量の深さ依存性を把握できたのは大きな成果である。その測定結果はある意味で予想外のものであった。今回ボーリング採取した地点では、当初に予想していた程には土壌中のヒ素濃度は大きなものではない事が明らかとなった。中性子放射化分析ではヒ素の化学形態を明かにはできないが、しかしすべての化学形態の上限値を与えることができるものである。

#### (5) 今後に向けて

平成 21 年度の測定結果を考慮し、次回以降のボーリング調査の方法として多くの地点を浅くボーリング調査する事を検討している。幸いに平成 22 年から 2 年間 JICA の草の根技術協力事業として認められ現在インド側の了解を待って平成 23 年にボーリング調査を計画している。チェトラ村などで並行して行った井戸水のヒ素濃度測定結果からは必ずしも浅い井戸の地下水のヒ素濃度が高いとは限らず、深い井戸の地下水ヒ素濃度の方が高いという結果も得られており、インド調

査地域での地下水へのヒ素の溶出の機構については未だ明かとはなっておらず、継続した調査が必要である。さらに米、地下水および草などを介した牛糞などによるヒ素汚染の影響も未知であり、これらのヒ素濃度測定の必要性も生じている。合わせて人体のヒ素蓄積と疾病との関係も不明な点が多く、地域住民の毛髪中のヒ素濃度測定も必要である。これらの試料の中性子放射化分析に測定を検討していく。

最後にこの共同研究を進める上での大学開放研究室の皆様の献身的協力に感謝致します。

#### 「成果の公表」

##### Publications

T. MATSUDA, Y. MAEDA, I. MIYAHARA, K. OHE, Y. OGAWA, M. SEZAKI, K. SHIOMORI, A. NAKAJIMA, K. TANABE, E. OSADA, SURVEY OF ARSENIC CONTENTS IN SOILS OF THE GANGES RIVER BASIN BY USING NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS, Arsenic-Sympo in MIYAZAKI 2010 (2<sup>nd</sup> International Symposium on Health Hazards of Arsenic Contamination of Groundwater and Its Countermeasures -Expansion of India Project to Asia Area-), 22-23 May. 2010, Miyazaki Kanko Hotel, Miyazaki, Japan. 0-13, pp. 143-144, 2010.

<http://www.mrc.miyazaki-u.ac.jp/isas/>

4-10

This is a blank page.

**5. ラジオアイソトープ製造**

**5. Production of Radio Isotopes**

This is a blank page.

5-1

<sup>197</sup>Au メスbauer 分光による Au ナノクラスターの研究 (2)<sup>197</sup>Au Mössbauer study of Au nano-clusters (2)

京都大学原子炉実験所 小林康浩

東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センター 本間佳哉

Au ナノクラスターは Au 原子が数個から数十個集まったもので、医薬品や触媒と言った実用面だけでなく、純粋な物理的・化学的な興味からも注目されている物質である。Au 原子のみでクラスターや微粒子を作成した場合、粒子の表面は熔融状態に近い状態のため室温でも Au クラスター同士が融合して大きな粒子となっていく。そこでクラスター表面を保護材と呼ばれる分子（表面活性剤）で覆うことによって融合を防止しクラスターとして安定させることができる。このようなクラスターや微粒子を作成する手法としていくつかの手法があるが、比較的簡単に良好なクラスターを得ることができる手法として溶液還元法がある。この手法は Au イオンと保護材となる物質が溶解した液体中に還元剤を加え Au を金属状態にすると同時に保護材で覆うことにより安定した Au クラスターを作成する。この手法は一度に比較的大量の粒子を作成できるという長所もある。ただしこの手法では、大まかなクラスターサイズは Au イオンや保護材の濃度、還元剤の強さなどを調整することによってコントロールできるが、サイズが均一なクラスター試料を作成することは難しい。

佃らのグループではこのようにして作成した Au

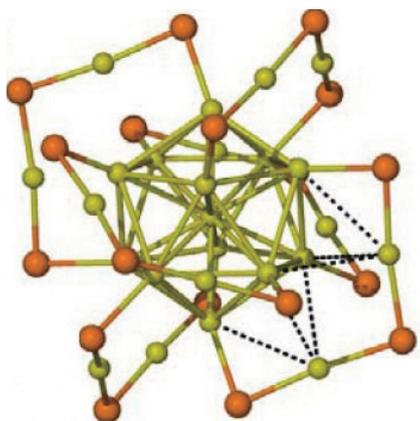


図 1 Au<sub>25</sub>SG<sub>18</sub> クラスターの構造。[3]

クラスターを電気泳動によって質量毎に分離し、Au 原子 1 個のレベルまで大きさをコントロールした粒子を得ることに成功した[1]。その中で Au 原子 25 個と保護材となる SG (グルタチオン) 18 個が結合したクラスターが非常に安定して得られることが分かった。しかし、その安定の原因やクラスターの構造は明らかではなかった。我々のグループでは佃グループから試料を提供していただき、<sup>197</sup>Au メスbauer 分光からこのクラスターの構造を解明することを試みた[2]。メスbauer 分光ではそのスペクトルの分裂の様子やサブスペクトルの面積比から Au 原子の状態やその状態にある原子数の割合をすることができる。メスbauer スペクトルから Au 原子の環境とその割合を求め、これと計算機による構造シミュレーションとの比較からその構造を予測した。

同様の Au<sub>25</sub> クラスターについては後に Heaven らが単結晶の X 線構造解析に成功し、その構造が明らかになった (図 1) [3]。残念ながら得られた構造は我々が予想した構造とは異なったが、得られた構造から予想されるメスbauer スペクトルは我々が得たスペクトルと一致すると言える。すなわち、我々はメスbauer スペクトルから各成分の割合を得たが、その構造の組み立て方に到達できなかったということになる。しかしこの結果から、クラスターの構造決定に於いて Au メスbauer 分光測定は決定的とは言えないまでも十分有用であると考えている。

そこで我々はこの Au<sub>25</sub> クラスターの経験を生かしながらさらに異なったサイズのクラスターの構造を明らかにすることを計画した。Au<sub>25</sub> クラスターは非常に安定した構造をしており、単結晶を作成することが可能であったが、それ以外のサイズのクラスターは安定性が低いものが多く、単結晶を作成することは容易ではない。そのため単結晶を得なくとも構造の予想が可能となるメスbauer 分光は有効な測定手段となる。

JRR-3、HR2 水力照射設備、RI 製造

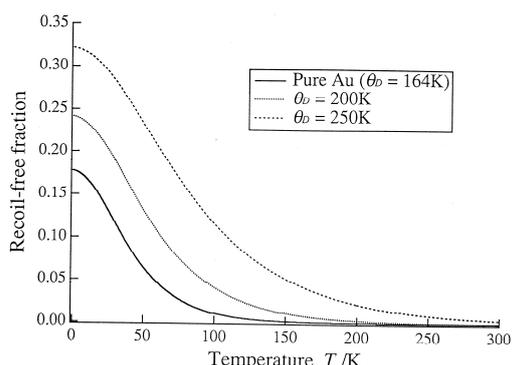


図2 各種デバイ温度における無反跳分率の温度変化

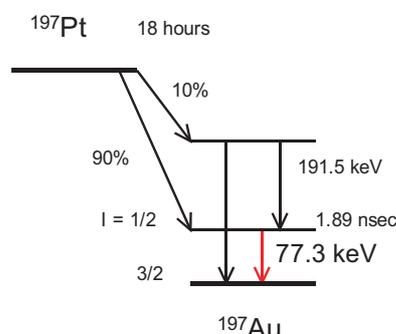


図3 線源 ( $^{197}\text{Pt}$ ) の崩壊図

メスbauer分光は原子核の共鳴吸収を利用した分光法で、核準位の超微細構造から共鳴核の電子状態を測定することができる。γ線源に速度を与えてドップラー効果によってエネルギーを変調してスペクトルの測定を行う。スペクトルから求められるメスbauerパラメータには、原子の価数を反映したアイソマーシフト、測定原子の周囲の対称性を反映した四極子分裂、磁気モーメントを反映する磁気分裂などがある。また、スペクトルの形状ではなくスペクトルの吸収面積として現れるパラメータである無反跳分率も重要となる。無反跳分率はメスbauer効果が起こる確率であり、メスbauerγ線のエネルギーが低い場合や共鳴原子の結合が強い（デバイ温度が高い：固い）場合に高くなる。図2にいくつかのデバイ温度における無反跳分率の温度変化を示す。

メスbauer分光は一般には $^{57}\text{Fe}$ 核を対象とした測定が広く知られている。これは $^{57}\text{Fe}$ のメスbauerγ線のエネルギーが14.4 keVと低く室温で測定ができること、 $^{57}\text{Fe}$ メスbauer分光のγ線源の半減期が270日と比較的長く市販の密封線源を利用できること、Feが科学から産業まで広い分野で用いられている元素であることなどによる。 $^{197}\text{Au}$ メスbauer分光はγ線のエネルギーが77.3 keVと比較的高いため、試料とγ線源を30 K以下の低温状態での測定が必須となる。 $^{197}\text{Au}$ メスbauer分光で用いる装置は基本的には $^{57}\text{Fe}$ メスbauer分光用の物と同様であるが、試料と同時に線源を冷却できる機構を持った特殊なクライオスタットが必要となる。またγ線源の半減期が18時間と短いため、線源を作成して速やかに測定を開始しなければならない。線源となる $^{197}\text{Pt}$ の崩壊図を図3に示す。 $^{197}\text{Pt}$ は金属状態の $^{196}\text{Pt}$ に原子炉での熱中性子照射することによって生成できるため、 $^{197}\text{Au}$ メスbauer分光は研究炉施設の周辺でのみ測定することができる。本課題ではJRR-3 また JRR-4 での中性子照射で生成したγ線源を茨城県大洗町にある東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センター(大洗センター)へ送り、大洗センターアクチノイド棟内に設置された冷凍機付きメスbauer分光装置を用いて測定を行う。そのため、測定開始に先立ちアクチノイド棟での $^{197}\text{Pt}$ の使用許認可量の変更手続きを行っている。

図4に本課題で得られた $^{197}\text{Au}$ メスbauerスペクトルを示す。スペクトルの中心（速度ゼロ）はAu箱のスペクトルのピーク位置に定めている。線源は163 mgの金属 $^{196}\text{Pt}$ に対してJRR-3 HR2 水力照射設備装置で30分間照射で作成した。 $^{197}\text{Pt}$ の生成量は照射終了直後で660 MBqである。この線源を専用便で大洗センターに送り測定を行った。図4上のスペクトルはメスbauer装置の立ち上げ時に試験的に測定したAu箱のメスbauerスペクトルで、これについては十分な統計精度を得られていると言える。しかし、図4下の $\text{Au}_{25}$ クラスターの試料のスペクトルは精度が低く、詳細な解析を行うために必要な統計精度に達していない。このため、この結果について

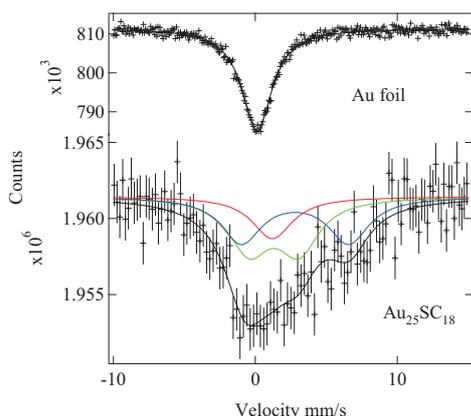


図4 Au箔とAu<sub>25</sub>クラスターの<sup>197</sup>Auメスバウアースペクトル

での論文発表はできていない。

Au<sub>25</sub>クラスターのスペクトルの精度が低いのはこの試料の吸収強度がAu箔のスペクトルから予想していた値に比べて非常に低かったためである。メスバウアースペクトルの吸収強度は共鳴を起こす核の数と無反跳分率の積に比例する。スペクトル吸収強度が低いということは、何らかの原因によって試料中のAuの量が減少していた、もしくは無反跳分率が予想以上に低いという二つの原因が考えられる。試料中のAuの減少については試料作成過程の検討から可能性は低いと考えられるため、無反跳分率の低下が吸収強度減少の主要な原因と考えられる。

我々はこの無反跳分率の減少の原因を知ることはより良い測定を行うという目的のみならず物理的に興味がある現象であると考え、次期課題ではこの無反跳分率についてより詳細に調べることを計画している。無反跳分率が低いということはAuクラスターが「柔らかい」ことを示しているが、その柔らかさの原因について二つの可能性が考えられる。一つはAuクラスター内のAu原子同士の結合が弱い状態、もう一つはAu原子同士の結合は通常の金属と同等だがクラスターを取り巻く保護材が柔らかい場合である。どちらの場合もAu原子にとっては柔らかい（フォノンを励起しやすい）状態であり、無反跳分率は下がりスペクトル吸収面積は小さくなるはずである。

この二つを区別するため、我々はAu原子数が異なるAuクラスターでの無反跳分率の測定を計画している。もし、先に挙げた原因のうちの後者、すなわちAu原子同士の結合が十分に強くAuクラスターの周りの保護材が柔らかい場合には、クラスターの大きさを問わず運動する粒子の質量が大きくなるとフォノン励起に必要なエネルギーが大きくなり、無反跳分率は大きくなるはずである。一方、前者つまりAu原子同士の結合が弱い場合にはクラスターサイズが変化しても運動する粒子（この場合はAu原子）の質量に変化は無く無反跳分率の変化は小さいままと予想される。無反跳分率を求めるためには、Au量が正確に分かっている試料のスペクトル吸収面積を比較することによって求めることができるが、その温度変化を測定することによりさらにデ바이温度を求めることができる。図2に示したとおり、無反跳分率の温度変化はデバイ温度によって大きく異なり、単なる吸収面積の比較よりもより正確な情報を得ることができる。デバイ温度とクラスターサイズの依存性を測定することができれば、小さいサイズでは分子として振る舞っていたクラスターがサイズの増加とともに金属的に変化していく様子を見ることができるのではないかと予想している。

参考文献

- [1] Y. Negishi et al., J. Am. Chem. Soc., 127 (2005) 5261-5270
- [2] K. Ikeda et al., J. Am. Chem. Soc., 129 (2007) 7230
- [3] M. W. Heaven et al., J. Am. Chem. Soc., 130 (2008) 3754-3755

成果の公表

本文中にも記したとおり、未だ十分なスペクトルを得ることができていない状態であり、成果としての公表は行っていない。

This is a blank page.

**6. その他**

**6. Others**

This is a blank page.

6-1

**α線トラックエッチング法による各種金属材料のボロン状態分布の観察**  
**Observation of boron in various steel materials by α-particle track etching method**

東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 朝倉健太郎、小関敏彦

Department of Materials Science, Faculty of Engineering, The Univ. of Tokyo  
 K. Asakura and T. Koseki

**I. 研究の目的と意義**

**I-1. 研究の目的**

近年、構造物の安全への配慮が高まり、高強度・高延性の材料開発に期待がもたれている。文科省・プロジェクトリーダーの小関敏彦は「超高強度軽量移動体を可能にする複層鋼板」研究開発プロジェクトを、H18年度から5カ年計画で分担してきた。本プロジェクトでは、熱間圧延及び冷間圧延によって複層鋼板を作製することにより、①複層組み合わせの設計・選択、②積層数・層厚の影響、③各層内の金属組織制御、④複層界面のマイクロ・ナノ組織制御の検討を進めている。とくに重要な要素は複層化の界面形成に及ぼす材料の選定と、熱処理の影響は重要なポイントである。たとえば硬質金属と軟質金属の組み合わせ、層厚などが金属ヘテロ界面の強度と延性に大きな影響を及ぼす。ここでは積層構造材の界面強度を高めるボロンの状態分布を熱処理の視点から明らかにした。

さらに地球環境問題からCO<sub>2</sub>排出量の削減、化石燃料の節約や高騰を背景に高効率（高温高压化）な火力発電プラントが注目されており、超々臨界圧（USC）火力発電プラントボイラ用高クロム系フェライト鋼における高強度化が急がれている。9Cr-W系鋼の長時間強度に影響を及ぼすCo、Bの影響についてボロンの存在形態とマイクロ組織との対応から明らかにした。

**I-2. 研究の手段と意義**

ボロンのような軽元素を可視的に観察することは容易ではない。軽元素を分析するには電子線を利用した透過電子顕微鏡（EDS、EELS）、オージェ分光分析法、電子線マイクロアナライザー（EPMA）が用いられている。またイオンビームを用いたイオンマイクロアナライザー（IMMA）、二次イオン質量分析（SIMS）法などが用いられているが、分析精度は低く0.3~0.1mass%程度である<sup>1)</sup>。

他方、ATE法はボロン元素のみがppmオーダーの高感度で検出できるというメリットがある。反面、定量や存在形態がわかりにくいなどのデメリットがある。

鉄鋼材料の端部は熱処理によって、脱C、脱ボロンの影響を受けやすい。このためATE用の試料は、試料中央部より厚さ約1mmに切り出した後、さらに試料端を除いて、試料サイズを縦12mm×横7mm×厚さ1mmとした。次に、12mm×7mmの平面を#180~#1200のエメリー紙を用いて機械研磨を行った後、バフ研磨（1μmアルミナ粉）で鏡面に仕上げた。なお、ATE

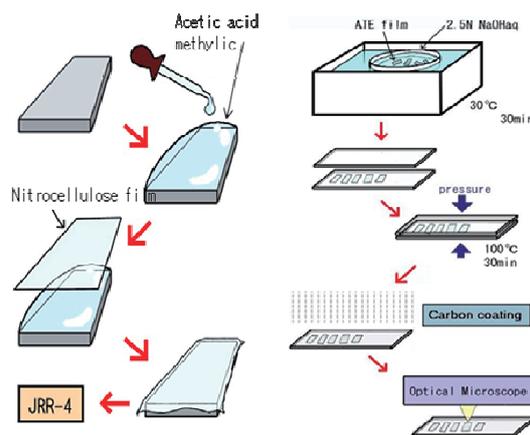


Fig.1 ATE法の概略と手順

観察面は熱間圧延の際の圧延方向に対して垂直面、あるいはクリープ試験片の横断面である。

ボロンに関してはATE法を用いて、析出形態および分布を調べた。ATE法は、熱中性子照射によってボロン中に含まれている同位体の<sup>10</sup>Bと中性子の核反応により瞬間的に発生するα線が、試料表面に貼り付けた硝酸セルロースフィルムにつけた痕跡を、2.5N-NaOH液でエッチングした後、光学顕微鏡を用いてボロン分布状態を観察することができる(<sup>10</sup>B+<sup>1</sup>n→<sup>7</sup>Li+<sup>4</sup>He(α)反応)。ATE法の概略をFig.1に示す。この手法によりボ

JRR-3 (気送管照射)、JRR-4 (医療用照射)、ATE (α線トラックエッチング) 法、鉄鋼材料、ボロン状態分布観察

ロンの存在位置（粒界、粒内）や存在形態（偏析、析出）を観察でき、感度も 1ppm オーダのボロンを検出することができる。中性子照射は日本原子力研究開発機構の原子炉 JRR-4（3.5MW）と JRR-3（20MW）を用いた。

## II. 研究成果

### 研究 1：ATE（ $\alpha$ 線トラックエッチング）法による積層母材のボロン分布

#### 1. 緒言

熱間圧延及び冷間圧延によって複層鋼板を製作する際、複層界面のマイクロ組織とボロンの偏析及び析出（ほう化物の分布状態観察）という視点から、複層化の界面形成に及ぼす圧延プロセスの諸条件の影響、圧延後の熱処理の影響などについて ATE 法を用いて調査した。研究 1 では積層母材の熱処理の影響とボロン分布について調査し、研究 2 では金属ヘテロ界面の強度と組織的相関性、積層鉄鋼材料を用いて、硬質/軟質界面における B の状態分布挙動について明らかにした。

ATE（ $\alpha$ 線トラックエッチング）法は、1ppm 濃度以下のボロンでも捉えることのできる情報源として唯一な実験手段であること、また鋼中ボロンの状態分布を観察できることが報告されている<sup>1)</sup>。ボロンは BN、M<sub>3</sub>(CB)および Fe<sub>23</sub>(CB)<sub>6</sub>に固溶して析出することが知られている<sup>2)</sup>。

他方、フェライト組織において強度（とくに降伏強度）を高め、さらに靱性を高める唯一の方法はフェライト粒の細粒化である。他方、ボロンはオーステナイト粒界やフェライト粒界に偏析し、細粒化と焼き入れ性の向上に寄与することが知られており、その全容を明らかにできる。ここでは各種積層母材を用いて、熱処理の影響を偏析および析出状態の視点から実験を行った。

#### 2. 実験方法

Table 1 に示した積層母材を用いて ATE 像の観察を行った。フェライト系鋼は WT780C、SCM415、SPCC 及び SUS420J2 である。オーステナイト系鋼は SUS304 及び SUS304N2 である。これらの積層母材についてファインカッターを用いて約 5mm×10mm に切り出した後、900～1100℃×5min 保持後、それぞれ水冷（WQ）、空冷（AC）及び炉冷（FC）の熱処理を施した。その後、エメリー紙にて #1000 まで湿式研磨した後、鏡面研磨を行った。硝酸セルロースフィルムを貼り付け、日本原子力開発機構の照射設備 JRR-3 にて 40sec の中性子照射を行った。照射後、フィルムのみを剥離し、2.5N の NaOH 溶液中でエッチング処理を行い、乾燥後、光学顕微鏡でフィルム表面の ATE 像を撮影した。なお、黒いコントラストはすべてボロン由来のコントラストである。

Table 1 積層母材の化学組成（mass%）

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	B	N
WT780C	0.13	0.25	0.92	0.012	0.001	0.18	0.02	0.83	0.32	0.02	0.0080	—
SCM415	0.13	0.22	0.66	0.009	0.003	0.02	0.02	0.95	0.16	—	<0.0001	—
SPCC	0.03	0.01	0.16	0.009	0.010	—	—	—	—	—	<0.0001	—
SUS420J2	0.32	0.79	0.60	0.025	0.002	—	—	13.52	—	—	0.0002	—
SUS304	0.06	0.43	1.06	0.023	0.003	—	8.04	18.18	—	—	0.0011	—
SUS304N2	0.05	0.76	1.91	0.029	0.000	—	7.75	18.52	—	—	0.0005	0.21

#### 3. 実験結果

各条件で熱処理した後の ATE 像を Fig.2～Fig.19 に示す。以下、(1)～(6)に各積層母材についての結果を述べる。

##### (1) WT780C

WT780C にはボロンが 80ppm 添加されている。900℃加熱では Fig.2 に示したように水冷（WQ）

～炉冷（FC）の熱処理条件では顕著なボロンの偏析は認められなかった。1000℃加熱では、Fig.3 に示したように空冷（AC）処理においてフェライト粒界へのボロンの顕著な偏析が認められたが、フェライト粒径に大きな差（再結晶粒と未再結晶粒の混粒）が認められる。他方、WQ 処理においてはオーステナイト（以下、 $\gamma$ ）粒界に相当する

JRR-3（気送管照射）、JRR-4（医療用照射）、ATE（ $\alpha$ 線トラックエッチング）法、鉄鋼材料、ボロン状態分布観察

領域に、わずかのボロン偏析が認められる。FC 処理では粒界偏析は極めて少ないながら、析出物もわずかに認められる。

1100℃加熱では、Fig.4 に示したように 1000℃と同じように AC 処理ではフェライト粒界へのボロンの顕著な偏析および粒界析出、粒内析出物が認められ、粗粒化した等軸フェライト粒が多数認められる。FC 処理ではフェライト粒界への偏析、ないしは粒内にボロンの析出物である  $M_{23}(CB)_6$ 、 $Mo_2(CB)$ 、 $V(CN)$ などが認められるが、種類については特定していない。WQ 処理ではほとんどのボロンはマトリックス中に固溶しており、ボロン偏析も極くわずかしが認められなかった。

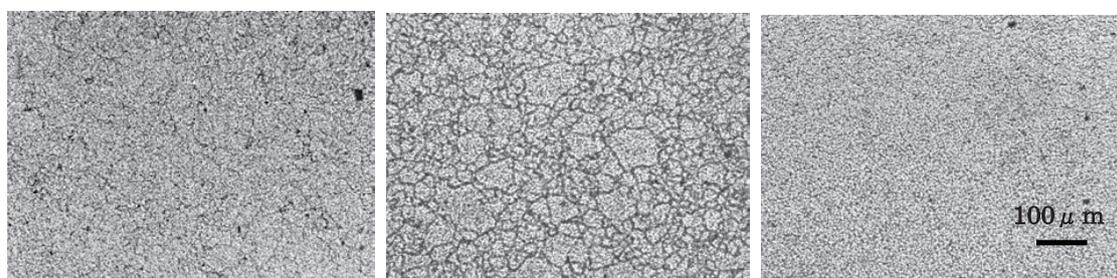
## (2) SCM415

SCM415 のボロン量は 1ppm であり、WT780C に比べて約 1/80 と低い。900℃加熱は Fig.5 に示すようにフェライト粒界へのボロン偏析は少ない。1000℃加熱-WQ、AC 処理では Fig.6 に示すようにボロン量が少ないせいかマトリックスは“まだら状”に見えるがフェライト粒界にボロン偏析が認められる。とくに AC、FC 処理では未固溶の析出物（ほう化物）が多数認められた。1100℃加熱-WQ、AC 処理においては Fig.7 に示すように、フェライト粒界・粒内へのボロンの顕著な偏析と析出が認められた。FC 処理ではフェライト粒界へのボロン偏析は認められず、粒内に  $M_3(CB)$ ないしは  $Fe_{23}(CB)_6$ が認められた。



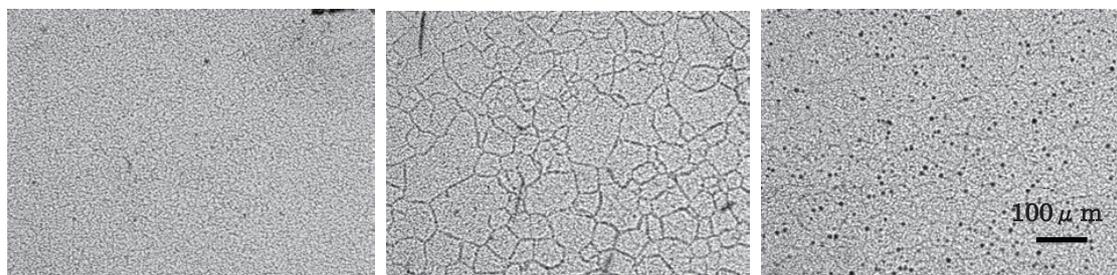
(a)WQ (b) AC (c) FC

Fig.2 WT780C における 900℃-5min 加熱→熱処理後の ATE 像



(a)WQ (b) AC (c) FC

Fig.3 WT780C における 1000℃-5min 加熱→熱処理後の ATE 像



(a)WQ (b) AC (c) FC

Fig.4 WT780C における 1100℃-5min 加熱→熱処理後の ATE 像

JRR-3 (気送管照射)、JRR-4 (医療用照射)、ATE ( $\alpha$ 線トラックエッチング) 法、鉄鋼材料、ボロン状態分布観察

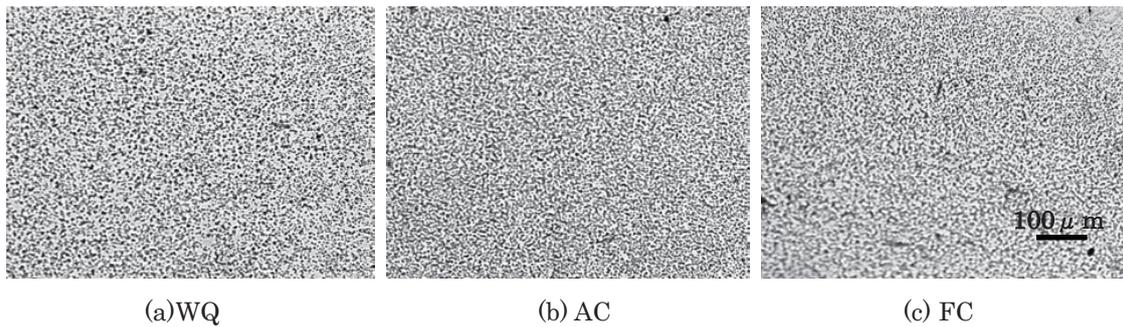


Fig.5 SCM415における 900°C-5min 加熱→熱処理後の ATE 像

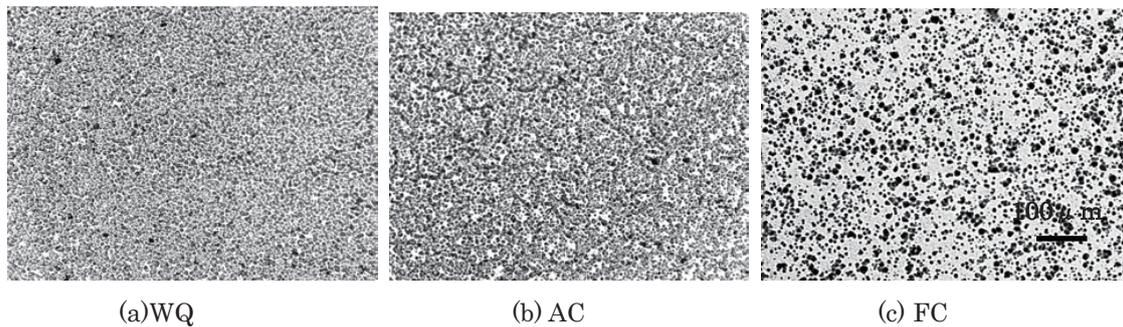


Fig.6 SCM415における 1000°C-5min 加熱→熱処理後の ATE 像

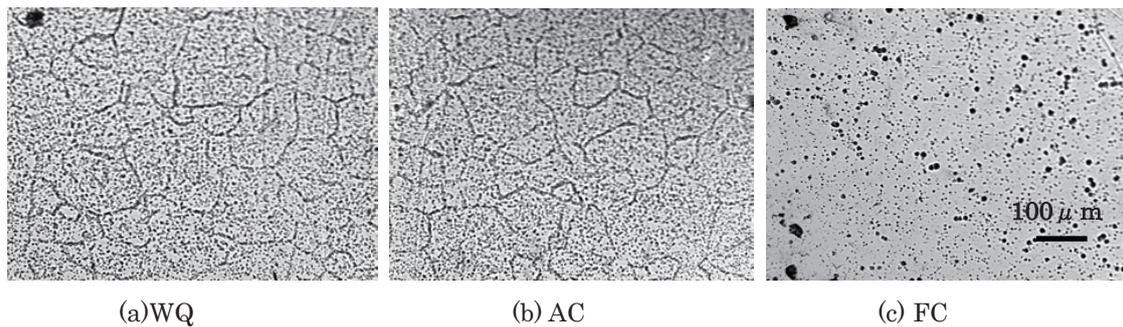


Fig.7 SCM415における 1100°C-5min 加熱→熱処理後の ATE 像

### (3) SPCC

ボロン量は<1ppm 以下と低い。SPCC は炭素量が 0.03mass%と極めて低いため Fe<sub>3</sub>C の析出も少ない。Fe-C 系平衡状態図（フェライトの C 固溶量を 0.0218mass%とした）から「てこの原理」でパーライトの生成量を計算するとわずかに 1.1%程度で、フェライト量が 98.9%であった。ほう化物としては Fe<sub>3</sub>(CB)の析出が考えられる。

900°C加熱-WQ、AC 処理は Fig.8 に示すように極わずかの粒界析出（未固溶析出物）が認められたが、FC 処理ではフェライト粒界付近が帯状に太く観察された。これは粒界近傍にボロンが固

溶状態で局所偏析していると考えられるが詳細についてはわからない。

1000°C加熱-WQ、AC、FC 処理共に Fig.9 に示すように、ほう化物状の粒内析出が顕著に認められたが、粒界析出物も認められた。

1100°C加熱では Fig.10 に示すようにほう化物がマトリックスに固溶したせいか、フェライト粒内に見られた粒内析出が減っており、900°Cと酷似した組織になっていた。このため粒界析出が鮮明に見えるようになった。SPCC 全般について指摘できることは、顕著な粒界偏析が認められなかったことである。

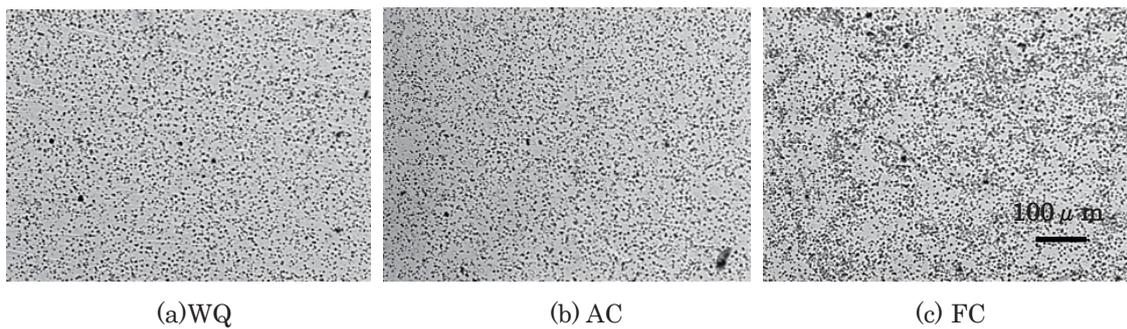


Fig.8 SPCCにおける 900°C-5min 加熱→熱処理後の ATE 像

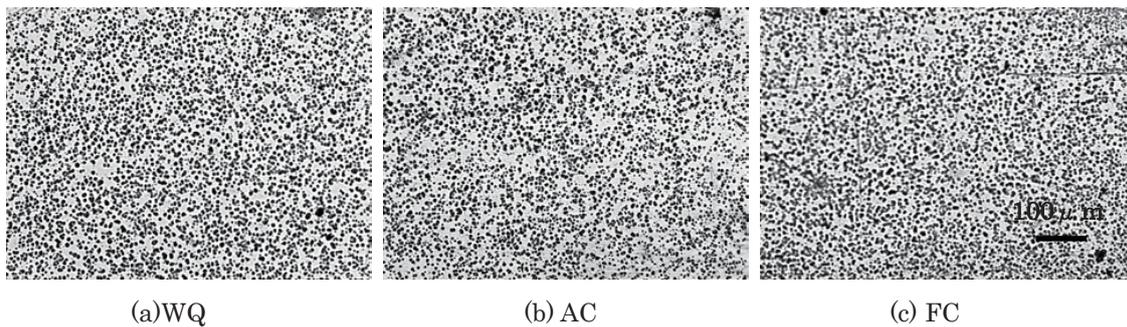


Fig.9 SPCCにおける 1000°C-5min 加熱→熱処理後の ATE 像

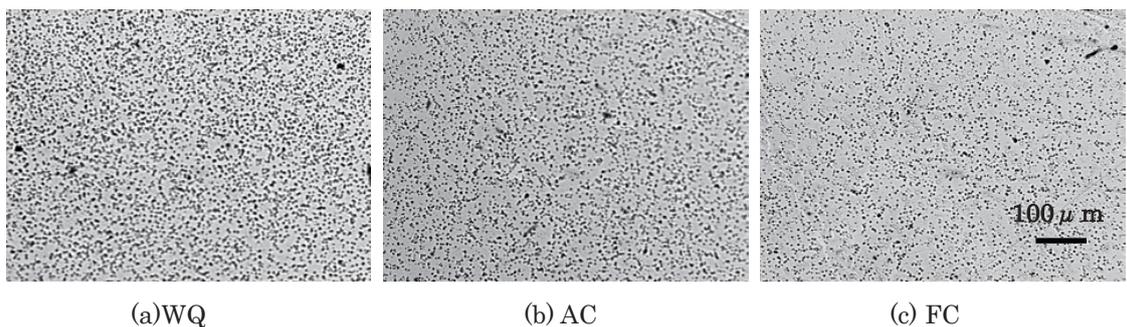


Fig.10 SPCCにおける 1100°C-5min 加熱→熱処理後の ATE 像

#### (4) SUS420J2

SUS420J2 の化学組成は 0.3C-13Cr であり、典型的なマルテンサイト組織を有している。ボロン量は 2ppm であった。

900°C加熱では FC 処理を除いて Fig.11 に示すように、圧延方向に伸びたボロンを含んだ変形帯が認められる。この変形帯に沿うようにボロンの偏析、ないしは析出物が観察された。この変形帯は鍛造時に発生したステンレス鋼の成分偏析が生じたもの、あるいは $\delta$ フェライト相の可能性もあるが詳細は不明である。また、よく観察するとボロンが偏析したフェライト粒界も観察できる。

1000°C加熱-WQ、AC、FC 処理においては Fig.12 に示すように、900°Cで観察されたような変形帯が観察できる。またオーステナイト結晶 ( $\phi 300 \mu\text{m}$ ) 粒界に偏析したボロン偏析も観察できる。1100°C加熱-WQ 処理では Fig.13 に示すように変形帯へのボロン偏析は減少し、粒界偏析と粒内析出が観察できる。AC 処理では鍛造時に発生したと考えられる変形帯へのボロン偏析が顕著であった。したがって変形帯へのボロン偏析は、900~1100°C-WQ、AC 処理で認められた。FC 処理では 1000°C処理のみで、変形帯へのボロン偏析が認められた。この理由についてはよくわからない。

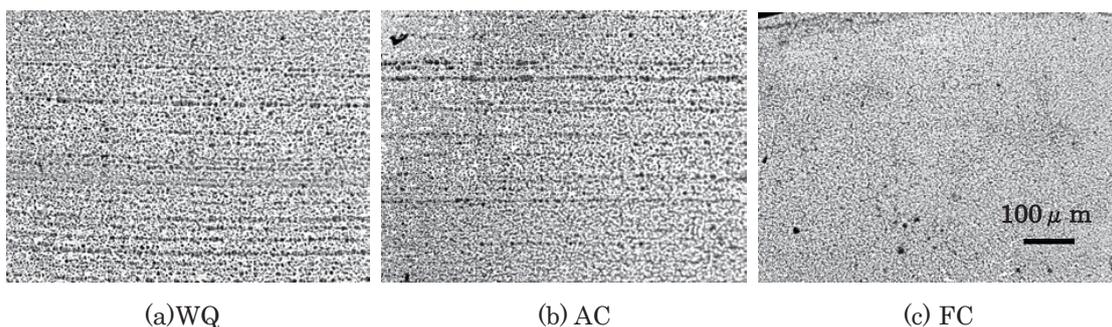


Fig.11 SUS420J2における 900°C-5min 加熱→熱処理後の ATE 像

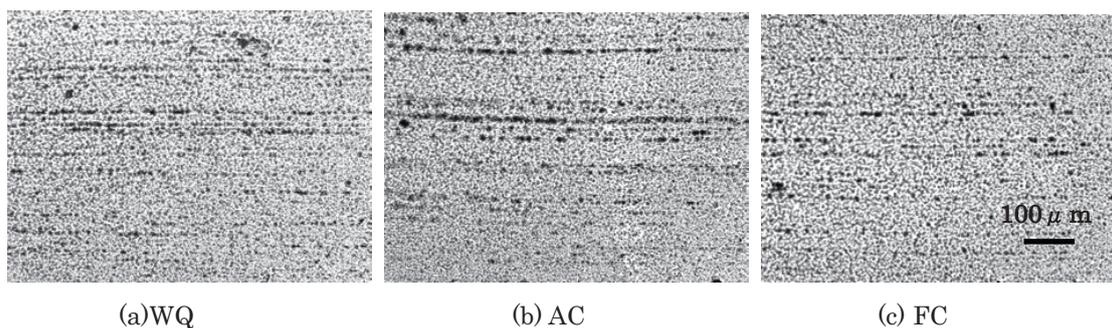


Fig.12 SUS420J2における 1000°C-5min 加熱→熱処理後の ATE 像

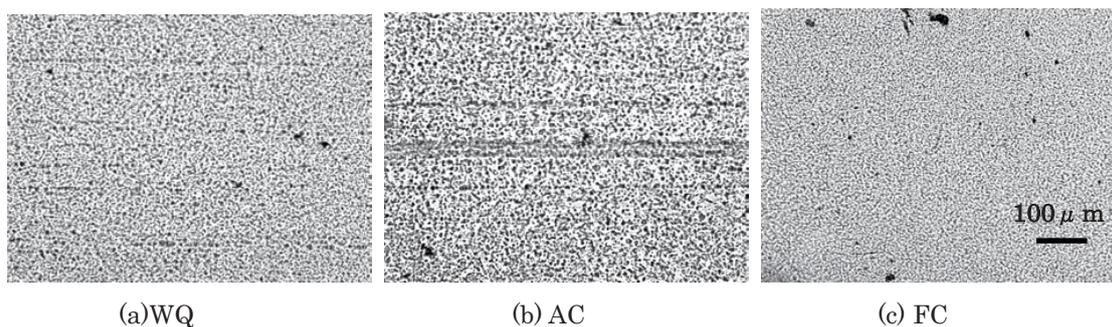


Fig.13 SUS420J2における 1100°C-5min 加熱→熱処理後の ATE 像

これらの結果、SUS420-J2 を除いて粒界偏析に及ぼす焼入れ温度の影響は顕著であった。これらの鋼は 1000°C-5min 加熱の AC 処理で、ボロンの粒界偏析が強かったが、WQ 処理および FC 処理では粒界偏析は弱かった。これは Fig.14(a)および(b)に示したように、平衡偏析の可能性が考えられる。Fig.14(a)の場合は AC 処理で顕著な粒界偏析が見られ、Fig.14(b)の場合では高い焼入れ温度ほど粒界偏析が強くなる。したがって平衡偏析の可能性が高い。他方、Williams ら<sup>3)</sup>は Fig.14(c)に示したように焼入れ開始温度の低下に伴いボロンの粒界偏析の程度が減少したことによって、 $\gamma$  相や  $\alpha$  相に拘わらず熱処理中に非平衡偏析によって生じると報告している。

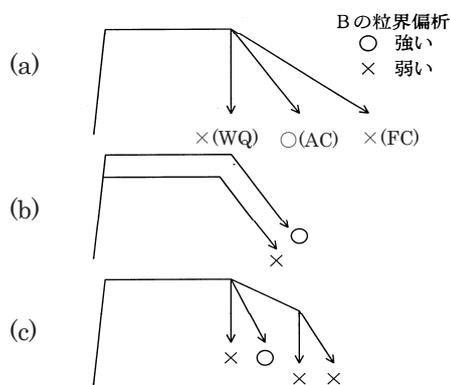


Fig.14 Bの粒界偏析が非平衡偏析<sup>3)</sup>

JRR-3 (気送管照射)、JRR-4 (医療用照射)、ATE ( $\alpha$ 線トラックエッチング) 法、鉄鋼材料、ボロン状態分布観察

したがって非平衡偏析は、空孔-溶質原子複合対の粒界への移動によって偏析が生じるとされている。またコットレルらは「焼入れ時に過飽和空孔（原子空孔）が粒界に移動するのに伴い、溶質元素が粒界に移動する非平衡偏析」説を提唱しているが、熱処理条件を変えて観察した結果、WT780C や SCM415 などの鋼は平衡偏析の可能性が高い。

(5) SUS304

ボロン量は 11ppm と比較的高い。900℃加熱では Fig.15 に示すように WQ、AC、FC 処理において、等軸粒の形態を有したγ粒界に顕著なボロン偏析と析出が認められた。つまり 900℃ではボロンは 100%再固溶していないことを示している。さらにγ粒内にも M<sub>23</sub>(CB)<sub>6</sub> と考えられる析出物が多く見られる。結晶粒径は 30~80 μm で混粒している。FC 処理では“まだら状”であるが粒内偏析が見られた。

1000℃加熱-WQ 処理では Fig.16 に示すようにγ粒界に極わずかにボロン偏析が認められる。AC 処理では 900℃熱処理に比べてγ粒径が大き

くなっており、γ粒界へのボロン偏析と析出も認められる。FC 処理ではγ粒界への偏析と粒内析出を認めた。一方、1100℃-WQ、AC 処理では Fig.17 に示すようにボロンのγマトリックスへの固溶が生じ、粒界偏析、粒内析出ともに減少する。しかし FC 処理では、γ粒の粗粒化と粒界へのボロン偏析と粒内析出を認めた。

(6) SUS304N2

SUS304 と比べると N 量が 0.2mass% と高く、ボロン量も 5ppm であった。900℃-WQ、AC、FC 処理ともに Fig.18 に示すように、ボロン偏析は極くわずかである。1000℃-WQ、AC 処理でも Fig.19 に示すようにボロン偏析はわずかである。FC 処理では、圧延方向に伸びた未再結晶粒の形態を呈しており、γ粒界へのボロン偏析が見られる。1100℃-WQ 処理では Fig.20 に示すように顕著なγ粒界への偏析は認められなかったが、AC 処理においてボロンの粒界偏析がわずかに認められる。FC 処理になると 1000℃で見られた圧延方向に伸びた伸長粒界は、等軸γ粒に変わり、粒内析出もわずかに認められるようになる。

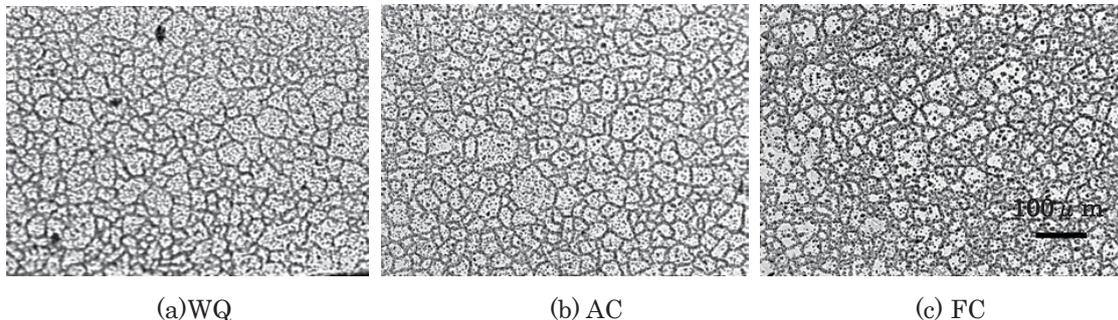


Fig.15 SUS304 における 900℃-5min 加熱→熱処理後の ATE 像

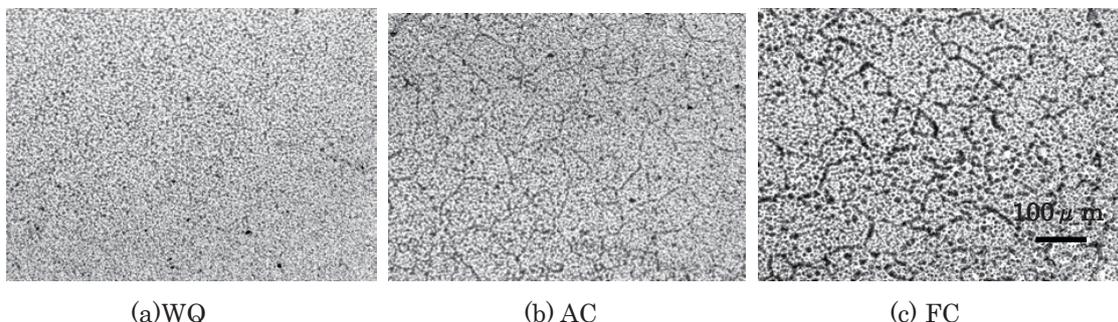
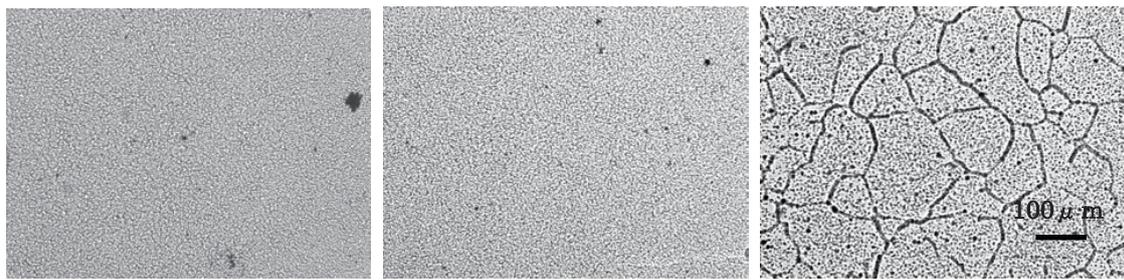
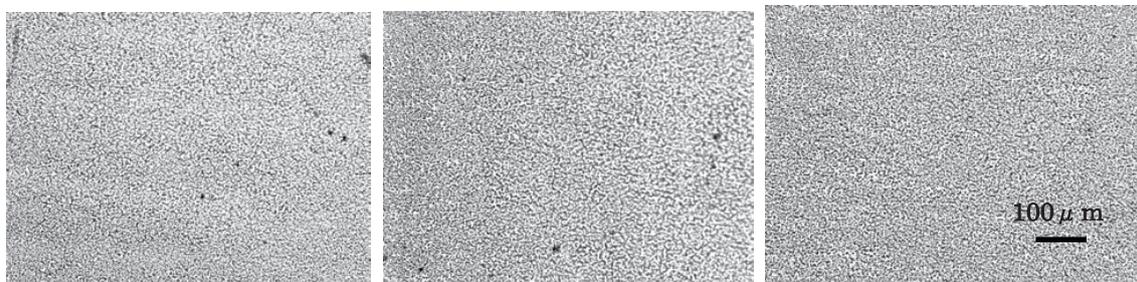


Fig.16 SUS304 における 1000℃-5min 加熱→熱処理後の ATE 像



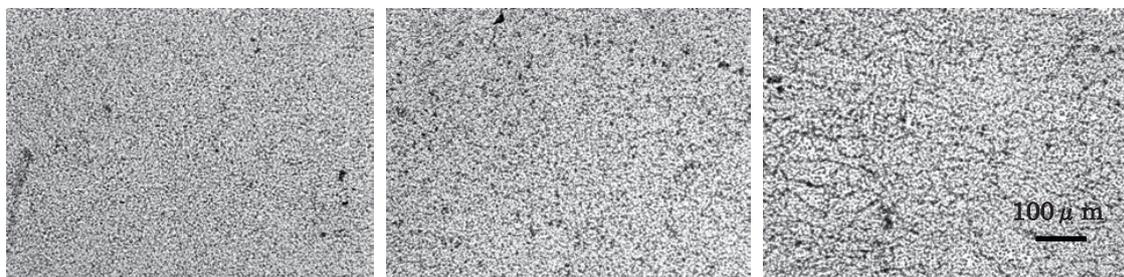
(a)WQ (b) AC (c) FC

Fig.17 SUS304 における 1100°C-5min 加熱→熱処理後の ATE 像



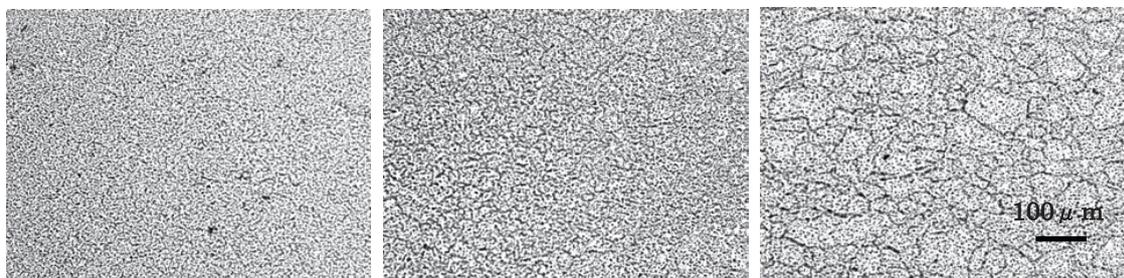
(a)WQ (b) AC (c) FC

Fig.18 SUS304N2 における 900°C-5min 加熱→熱処理後の ATE 像



(a)WQ (b) AC (c) FC

Fig.19 SUS304N2 における 1000°C-5min 加熱→熱処理後の ATE 像



(a)WQ (b) AC (c) FC

Fig.20 SUS304N2 における 1100°C-5min 加熱→熱処理後の ATE 像

5. 結論

各積層母材におけるボロンの粒界偏析、粒界析出および粒内析出の状況を Table 2 に示す。記号

は○ : strong (強)、△ : weak (弱)、× : very weak (極めて弱) を示している。

Table 2. 各種層母材におけるボロンの粒界偏析、粒界析出および粒内析出

鋼種No.	熱処理	条件	粒界偏析	粒界析出	粒内析出
WT780C	900°C-5min	WQ	×	×	×
		AC	×	×	×
		FC	×	×	×
	1000°C-5min	WQ	△	×	×
		AC	○	×	△
		FC	×	×	×
	1100°C-5min	WQ	×	×	×
		AC	○	×	△
		FC	△	○	○
SCM415	900°C-5min	WQ	△	×	×
		AC	△	×	×
		FC	△	×	×
	1000°C-5min	WQ	△	×	×
		AC	△	△	△
		FC	×	△	△
	1100°C-5min	WQ	○	△	△
		AC	○	△	△
		FC	×	○	○
SPCC	900°C-5min	WQ	×	△	△
		AC	×	△	△
		FC	×	△	×
	1000°C-5min	WQ	×	△	△
		AC	×	△	△
		FC	×	△	△
	1100°C-5min	WQ	×	△	△
		AC	×	△	△
		FC	×	△	△
SUS420J2	900°C-5min	WQ	△	△	△
		AC	△	△	△
		FC	△	×	×
	1000°C-5min	WQ	△	×	×
		AC	△	×	×
		FC	△	×	×
	1100°C-5min	WQ	△	×	×
		AC	△	×	×
		FC	△	×	×
SUS304	900°C-5min	WQ	○	×	○
		AC	○	×	○
		FC	○	×	○
	1000°C-5min	WQ	○	×	×
		AC	○	×	○
		FC	○	○	○
	1100°C-5min	WQ	×	×	×
		AC	△	×	×
		FC	○	△	○
SUS304N2	900°C-5min	WQ	×	×	×
		AC	△	×	×
		FC	△	×	×
	1000°C-5min	WQ	△	×	×
		AC	△	△	×
		FC	○	×	×
	1100°C-5min	WQ	△	×	×
		AC	○	×	△
		FC	○	×	○

○ : strong △ : weak × : very weak

## 研究2：ATE法による積層材のボロン分布と強度相関性

### 1. はじめに

研究1では各種積層母材における熱処理の影響と、ボロン状態分布について調べた。ここでは軟質/硬質/軟質材をサンドイッチにしたときの界面(付近)におけるボロンの状態分布を調べた。とくにオーステナイト( $\gamma$ )/フェライト界面の偏析および析出状態を知るためにATE( $\alpha$ 線トラックエッチング)法を駆使して実験を行った。

著者らはこれまでもATE法は、1ppm濃度以下のボロンでも捉えることのできる情報源として唯一な実験手段であること、また鋼中ボロンの状態分布を観察できるメリットを報告してきた<sup>1)</sup>。

### 2. 実験方法

ファインカッターを用いて積層材の厚さを1.5~2mmに切り出した後、Fig.21に示すように短冊形の試験片3~4個をアロンアルファ接着剤で貼り付けた。したがって観察面はすべて積層断面である。試料1個の大きさは約(5~8)mm×(10~12)mmである。

鏡面研磨後、硝酸セルロースフィルムを貼り付け、原子力開発機構の医療用照射設備JRR-4にて12hの中性子照射を行った。照射後、フィルムのみを剥離し、2.5NのNaOH溶液中でエッチング処理を行い、乾燥後、光学顕微鏡でフィルム表面のATE像を撮影した。なお、黒いコントラストはすべてボロン由来のコントラストである。

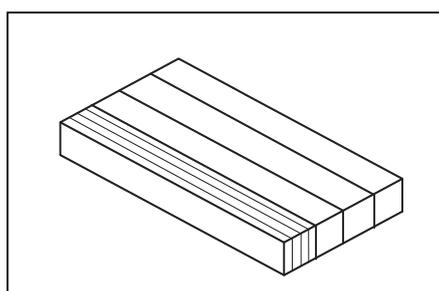


Fig.21 ATE用積層材の構成

### 3. 積層試料の種類

#1013 (SUS304:5mm×4L/WT780C:6mm×3LにNi薄板0.5mmを積層した全7層)を初期板厚41mmとし、最終1mm厚(圧下率97.5%)に

した。WT780Cは初期板厚9mm、12mmのものを6mmに調製して用いていた。ボロン量は80ppmであった。熱処理は900°C-2min、1000°C-2min、1000°C-30min、60min、120min処理した試料について調べた。SUS304/SCM415は19Lと、3Lの試料を用いた。SUS304のボロン量は2ppm、SCM415は<1ppmであった。Niのボロン量は不明である。熱処理は900°C、1000°C、1100°Cで各5minを施した。

### 4. 実験結果

#### (1) #1013 (SUS304/Ni/WT780C)

#1013の900°C-2min水冷材をFig.22に示す。接着層側から上に向かってSUS304、Ni、WT780C、Ni、SUS304・・・の順に7層が積層されている。SUS304、WT780Cのボロン量はそれぞれ80ppmと11ppmであり、ボロン添加量に大差がある。しかし水冷のため両者に大きな差は認められず、似たようなコントラストを示した。

900°C-2minでは顕著な粒界析出、粒内析出は見られなかったが、SUS304/Ni界面とWT780C/Ni界面にボロンの偏析らしきコントラストが確認できたが、SUS304側とWT780C側に濃化が見られる。他方、Ni層にはボロンが濃化していない白いコントラストが観察された。引張強さは964MPa、伸びは約21%であった。

結晶粒界へのボロン偏析はWT780C、SUS304共に低い $\gamma$ 粒界への顕著な偏析が確認できた。興味ある知見はNiシートを跨いで、 $\gamma$ 粒界の一体化が観察できたことである。Fig.23は、Fig.22のATE像に手書きで $\gamma$ 粒界をトレースしたものである。この界面形成は「軟質層と硬質層が再結晶および $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態を経て、 $\gamma$ 粒の一体化」が見られた傍証になっている。しかし#1013積層材にはNiシート(Cの拡散障壁)がクラッドされているが、 $\gamma$ 粒の一体化を阻止することにNiは関与していないことを示唆している。

また、1000°C-2min水冷材もFig.24に示したようにほとんど同じ結果であったが304/Ni、Ni/WT780C界面の粒界偏析は増した。ちなみにボロンは $\gamma$ -Fe中では侵入型元素として固溶し、 $\alpha$ -Fe中では置換型元素に近い拡散係数をもつことが知られている。

WT780CおよびSUS304母材は研究1のときは900°C-5min加熱であり、研究2では900°C-2minの熱処理であり、熱処理時間の差は3min

であった。Fig.2の結果から、WT780Cではわずかな粒界偏析、Fig.15のSUS304には鮮明な粒界偏析が観察できた。しかし Fig.22 に示したSUS304積層材には極わずかの粒界偏析しか観察できなかつた。このATE像の差がなぜ生じたのかはよくわからないが、異なるのは加熱時間と観察方向に加え、5mmから0.1mmに積層(98%圧下率)したことである。

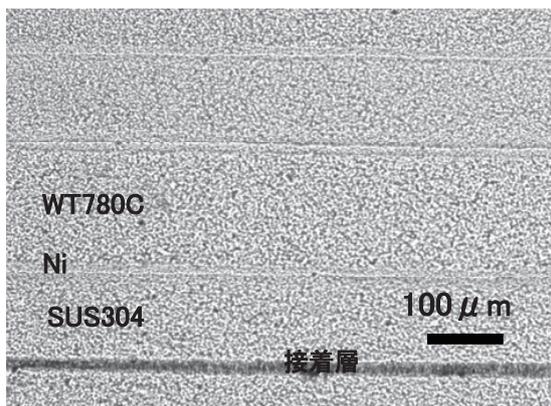


Fig.22 SUS304/WT780C-7L : 900°C-2min→WQ

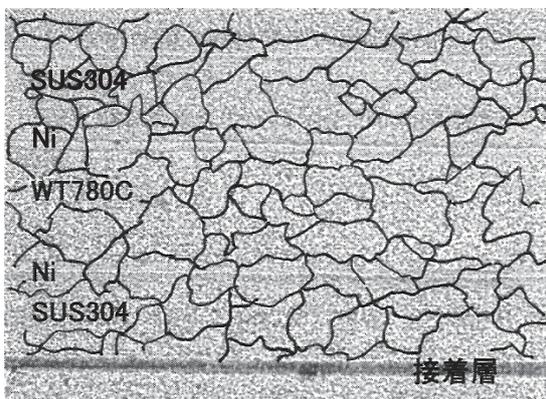


Fig. 23 Fig.19のγ粒界(手書き)

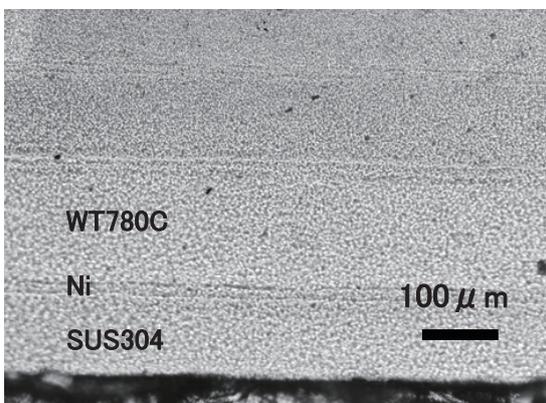


Fig.24 SUS304/WT780C-7L : 1000°C-2min→WQ

#1013のN/A(冷延まま)材と1000°C、30~120min加熱後水冷したときのATE像を Fig.25~Fig.27に示す。Fig.22に示した900°C-2minではNiシートにはボロンの粒界偏析・析出は観察できなかつたが、N/A材(Fig.25)ではNiシート中にほう化物(矢印:金属間化合物Ni<sub>3</sub>CrB?)のコントラストが見られた。またSUS304/Ni界面とWT780C/Ni界面にも、わずかなボロン

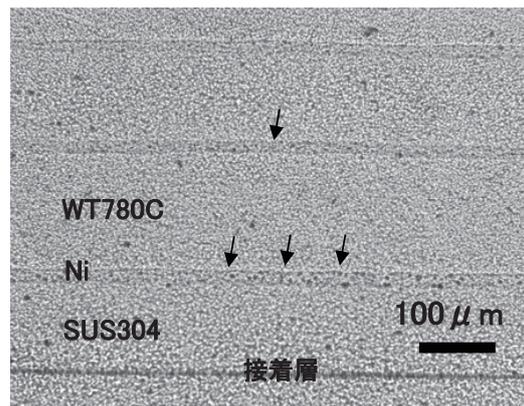


Fig.25 1013 : N/A (冷延まま) 材

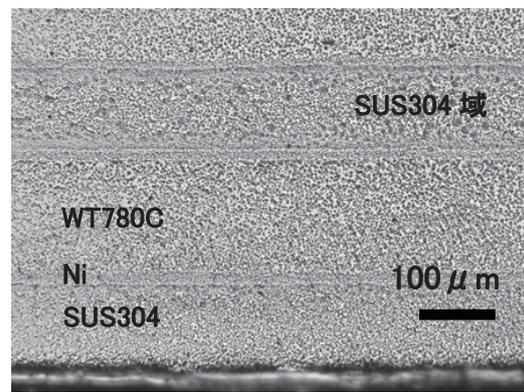


Fig.26 1013 : 1000°C- 30min→WQ

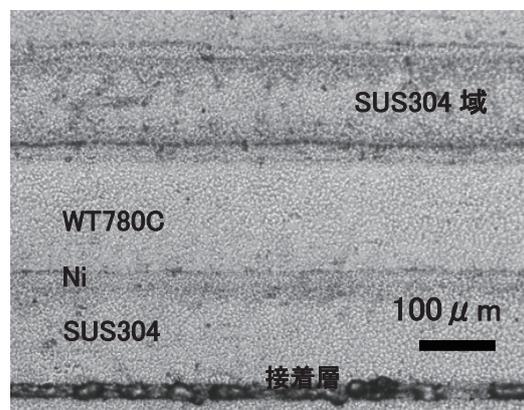


Fig.27 1013 : 1000°C- 60min→WQ

JRR-3(気送管照射)、JRR-4(医療用照射)、ATE(α線トラックエッチング)法、鉄鋼材料、ボロン状態分布観察

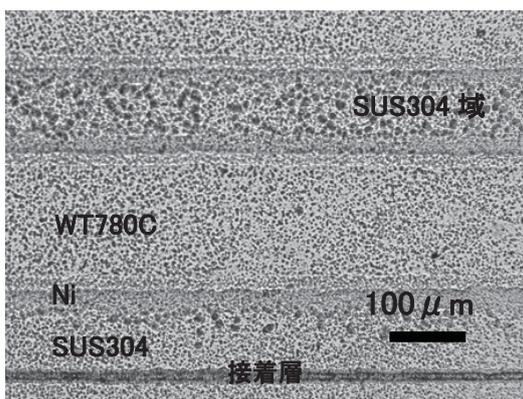


Fig.28 1013 : 1000°C- 120min→WQ

偏析と析出が確認できた。SUS304/WT780C 全域においてボロンの粒界偏析はきわめて弱いことが確認できた。

1000°C-30min 水冷材 (Fig.26) では Ni シート中の析出物が消失した。これはマトリックスにボロンが固溶することによって WT780C および SUS304 の粒界・粒内析出がより鮮明になったと考えられる。WT780C と SUS304 に粒内析出した結果、引張強さは 964MPa→711MPa に低下し、伸びは 21%→31% に増した。また積層中央付近に位置した SUS304 (304 域と表記) には粒界析出 (ほう化物) が多数観察された。

1000°C-60min 水冷材 (Fig.27) では SUS304 /Ni 界面、WT780C /Ni 界面、さらに Ni シートをはさんだ SUS 側によりボロンが顕著に偏析する様子を呈した。これは WT780C 側から SUS 側へのボロンの拡散が生じたものと考えられる。

1000°C-120min 水冷材 (Fig.28) では SUS304 /Ni 界面、WT780C /Ni 界面はもとより、WT780C、SUS304 粒内に多くの析出物 (ほう化物) が観察できる。ボロンの状態分布から、ほう化物 (M<sub>23</sub>(CB)<sub>6</sub>) が析出しない状態の引張強さが高い傾向を示した。また ATE 法によって積層材あるいは Ni の有無に拘わらず、γ 結晶粒が一体化することが明らかになった。なお、試料中央部の SUS304 域よりも試料端の SUS304 において、ほう化物の析出が少ない理由は脱ボロンの影響と考えられる。

(2) SUS304/SCM415-19LH

SUS304/SCM415 (19 層) の N/A (冷延まま) 材と 900~1100°C-5min 加熱後水冷したときの ATE 像を Fig.29~Fig.32 に示す。N/A (Fig.29)

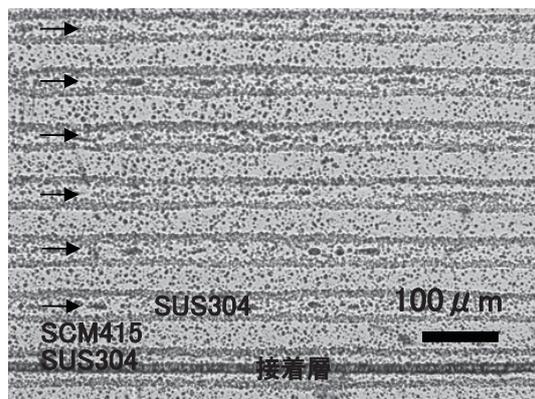


Fig.29 SUS304/SCM415-19L:N/A

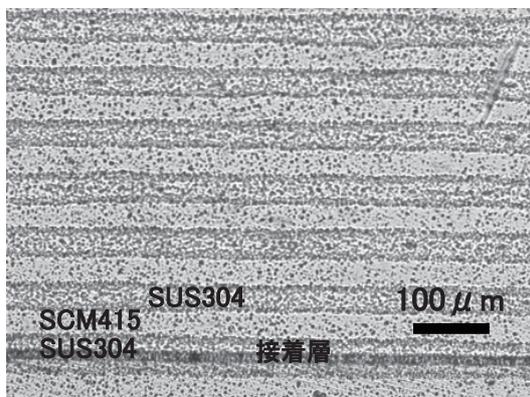


Fig.30 SUS304/SCM415-19L:900°C-5min→WQ

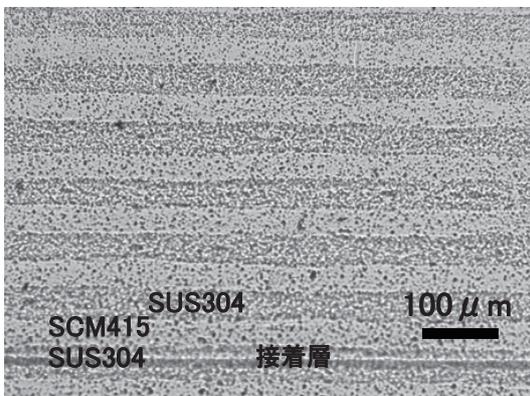


Fig.31 SUS304/SCM415-19L:1000°C-5min→WQ

では SUS304/SCM415 界面に、バンド状のボロンの粒界偏析が鮮明に観察できた。SUS304/SCM415 界面へのボロン偏析が高い。このことが引張強さを 1197MPa (伸び 3.6%) に高めた原因と考えられる。また SUS304 および SCM415 粒内には多くの粒界析出および粒内析出が見られた。→印で表記した SUS/SUS 界面には伸長状のボロンを含んだ介在物 (ほう化物か、ボロンを固溶し

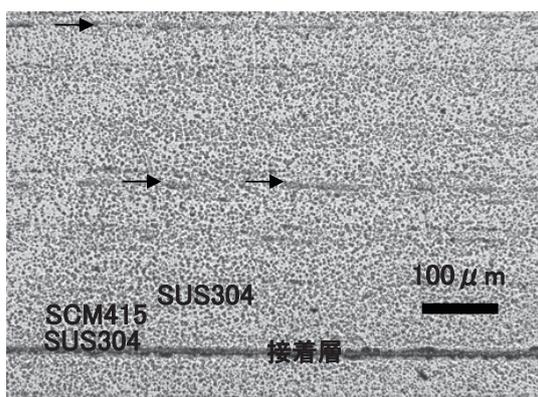


Fig.32 SUS304/SCM415-19L:1100°C-5min→WQ

た金属間化合物)が観察できる。

900°C-5min 加熱 (Fig.31) することにより、この SUS/SUS 界面の介在物は消失する傾向にあり、SUS304 内におけるボロンの濃度は均質化する傾向を示す。このことにより SUS/SUS の密着性は向上するが、組織的回復 (結晶粒径の粗粒化、転位密度の減少など) により、強度は低下すると考えられる。事実、引張強さは 1197MPa →755MPa に低下し、伸びは 3.6% →27% に増した。1000°C-5min 加熱 (Fig.31) では、SUS304 粒内においてボロンの均質化傾向がさらに顕著になる。引張強さが 900°C-5min 加熱より 755MPa →790MPa と、わずかに高かった理由は、この偏析の程度に依存すると考えられる。

1100°C-5min 加熱 (Fig.32) では、SUS304 と SCM415 間の濃度勾配はなくなる傾向を示すが、7 層界面の SUS 接合領域において顕著なほう化物 (矢印で表記) が認められるようになる。析出物 (ほう化物) は全体的に微細で、均一に観察されるようになるが粒界偏析と粒界析出も見られるようになる。これは粒界析出ないしは粒内析出していたほう化物が、1100°Cの温度でマトリックスに再固溶したためと考えられる。

### (3) SUS304/SCM415-3LH

SUS304/SCM415 (3 層) の N/A (冷延まま材と 900~1100°C-5min 加熱後水冷したときの ATE 像を Fig.33~Fig.36 に示す。N/A (Fig.33) では SUS304/SCM415 界面に、19 層積層材と同じようにボロンのバンド状粒界偏析が鮮明に観察できた。また SUS304 および SCM415 にも粒界偏析と、顕著な粒界析出および粒内析出が見られた。引張強さは 1014MPa、伸びは 1.3% であ

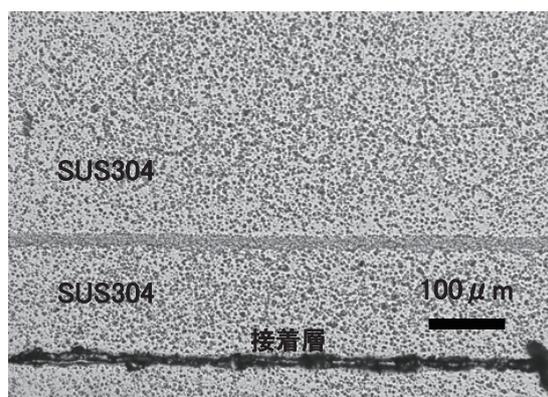


Fig.33 SUS304/SCM415-3L:N/A

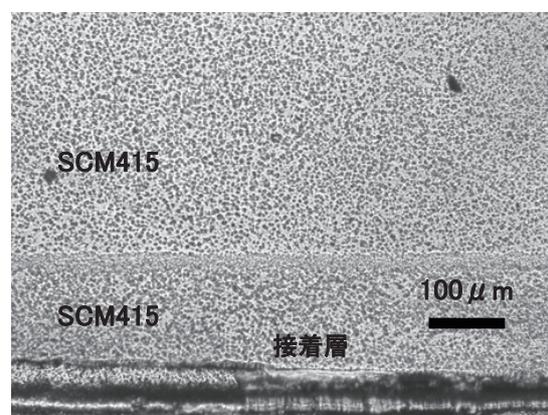


Fig.34 SUS304/SCM415-3L : 900°C- 5min→WQ

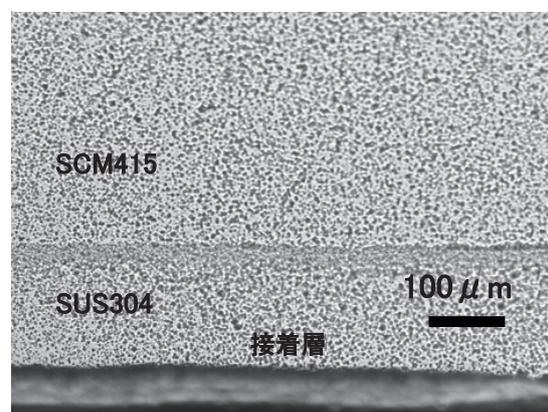


Fig.35 SUS304/SCM415-3L:1000°C- 5min→WQ

った。強度が強いのは SUS304/SCM415 界面へのボロンの偏析が寄与している可能性が高い。

900°C-5min 加熱 (Fig.34) では、異相界面の偏析は弱くなる。端部にある SUS304 の粒界偏析は濃化する傾向を示した。これは SUS304/SCM415 界面に偏析していたボロンが SUS304 側に均一拡散したためと考えられる。またボロン

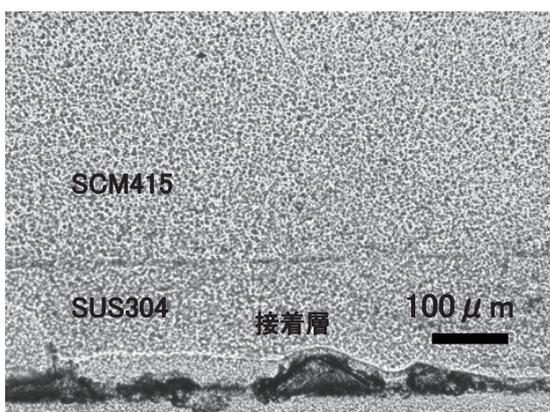


Fig.36 SUS304/SCM415-3L:1100°C-5min→WQ

またボロン分布の粒界偏析から結晶粒径を計測すると、SCM415の方がSUS304よりも大きいことがわかる。

1000°C-5min加熱 (Fig.35) でも、SUS304/SCM415の界面は幅をもって観察できる。SUS304の $\gamma$ 粒径は、900°C加熱と比較すると粗粒になっていることがわかる。またボロンの粒界偏析に加えて粒界析出が多く見られる。

1100°C-5min加熱 (Fig.36) では、SUS304/SCM415界面の濃度勾配は消失する傾向を示す。これに伴い、ボロンのマトリックスへの固溶が生じ、SUS側には粒界析出、SCM415側には粒内析出が顕著に見られるようになる。引張強さは

812MPa→764MPaに低下し、伸びは24%→27%に増した。

5. 結論

- (1) 興味ある知見としてはNiシートを跨いで、 $\gamma$ 粒界の一体化が観察できた。 $\gamma$ 粒の一体化にはNiは関与しない。
- (2) #1013のN/A(冷延まま)材において、Niシート中にほう化物( $Ni_3CrB$ )のコントラストが見られた。ほう化物が析出しなかったときの引張強さは高かった。
- (3) SUS304/SCM415界面にはボロンのバンド状粒界偏析が鮮明に観察できた。引張強さが高いときは異相界面へのボロンの偏析が寄与していると考えられる。
- (4) ATE法により、SUS/SUS界面の密着性が判別できる可能性がある。900°C加熱によってSUS/SUS界面の密着性は向上した。
- (5) 熱処理によって密着性が改善できたとしても組織的回復(結晶粒径の粗粒化、転位密度の減少など)により強度は低下する。
- (6) 1100°C-5min加熱により、SUS304とSCM415間のボロンの濃度勾配はなくなる傾向を示し、引張強さが低下した。
- (7) ATE法により、Table 3に示したようにボロンの粒界偏析、粒界析出および粒内析出と引張強度の相関性が見いだされた。

Table 3 各積層材における引張特性とボロンの粒界偏析、粒界析出および粒内析出

鋼種 No.	熱処理	引張強さ(MPa)	伸び(%)	異相界面偏析	粒界析出	粒内析出
1013 (SUS304/Ni/ WT780C)	N/A	-	-	○(SUS/WT界面)	×	○(Ni),△(SUS)
	900°C-2min	964	20.9	○(SUS/WT界面)	×	×
	1000°C-2min	847	26	○(SUS/WT界面)	×	×
	1000°C-30min	711.1	31	○(SUS/WT界面)	×	△(Ni/SUS)
	1000°C-60min	686.7	35	○(SUS/WT界面)	×	△(Ni/SUS)
	1000°C-120min	-	-	△(SUS/WT界面)	○(SUS),△(WT)	○(SUS・WT)
SUS304/SCM 415-19LH	N/A	1197	3.6	○(SUS/415界面)	△(SUS・415)	○(SUS・415)
	900°C-5min	755	26.7	△(SUS/415界面)	△(SUS・415)	○(SUS・415)
	1000°C-5min	790	24.8	△(SUS/415界面)	△(SUS・415)	○(SUS・415)
	1100°C-5min	-	-	×	△(SUS・415)	○(SUS・415)
SUS304/SCM 415-3LH	N/A	1014	1.3	○(SUS/415界面)	○(SUS・415)	○(SUS・415)
	900°C-5min	937.3	18.3	△(SUS/415界面)	△(SUS・415)	○(SUS・415)
	1000°C-5min	811.8	24.2	△(SUS/415界面)	△(SUS・415)	○(SUS・415)
	1100°C-5min	763.5	27.1	×	△(SUS・415)	○(SUS・415)

○ : strong △ : weak × : very weak

JRR-3 (気送管照射)、JRR-4 (医療用照射)、ATE ( $\alpha$ 線トラックエッチング) 法、鉄鋼材料、ボロン状態分布観察

**研究 3 : 12Cr 系耐熱鋳鋼の長時間クリーブ破断強度に及ぼす Co 及び B の効果**

**1. はじめに**

火力発電プラントの高効率化のため、超々臨界圧プラントのさらなる高温高压化の取組みがなされ、高強度フェライト系耐熱鋼の開発、評価が行われている<sup>4-7)</sup>。一般に Co はオーステナイト相を安定化させ、 $\delta$  フェライトの生成を抑え、固溶強化作用も有する。12Cr 鋼の組織因子は複雑であり、W、Mo、Co が複合添加された場合の高温強度に及ぼす各元素の役割は十分に解明されていない。角屋ら<sup>8)</sup>は、12Cr 鋼モデル合金の析出挙動に及ぼす Co 添加の効果調べた結果、Co 添加が Mo および W の固溶限を減少させ、Laves 相の析出を加速することを報告している。しかし 1 万時間を超える長時間クリーブ破断試験における Co の強度向上効果は明らかでない。

B は軽元素で検出が困難なことから、鋼中での B の存在形態や影響について多数報告されているが、これらは鋳鍛鋼における B の挙動であり、耐熱鋳鋼における B の効果、最適添加量については明確にされていない。

本研究では 12Cr 系鋳鋼の長時間クリーブ破断強度に及ぼす Co および B の効果を明らかにすることを目的とし、高温強度と微視組織に及ぼす Co と B の効果を調べた。

**2. 実験方法**

**2.1 供試鋼および熱処理条件**

供試鋼の基本組成は 0.12C-10.5Cr-0.4Mo-2.2W-0.2V-0.06Nb-0.03N で #1 は 2.5Co-20ppmB、#2 は <0.01Co-20ppm、#3 は 2.5Co-50ppmB で変化させて、3 種を VIM で溶製した。Cr 当量は、#1 が 4.9、#2 が 10.0、#3 が 5.0 であった。熱処理は 1050℃にて 8 時間の焼きならしを行い、575℃と 725℃にて各 8 時間で 2 回の焼戻しを行った。これら丸棒からクリーブ破断試験片を採取した。

**2.2 機械的性質**

クリーブ破断試験は、平行部直径 6mm、平行部長さ 30mm の丸棒試験片を用い、650℃を中心に 64~206MPa の範囲で実施した。

**2.3 析出物の評価と組織観察**

調質まま、およびクリーブ破断材の平行部を供試材として、透過電子顕微鏡 (TEM) 観察と析出

物の同定 (EDS、XRD、EPMA) を行った。軽元素 B の状態分析は、1ppm 以下の添加量でも検出可能な中性子利用の Alpha-particle Track Etching Method (ATE 法)<sup>15-16)</sup>を用いた。

**3. 結果および考察**

**3.1 結晶粒径とクリーブ破断強度**

旧オーステナイト粒径は粒度番号 0~1 で、鋼種間の大きな差は認められなかった。Co を 2.5% 添加した #1 および #3 はマルテンサイト単相組織が得られているが、Co 無添加で Cr 当量の大きい #2 は球形の  $\delta$  フェライトがわずかに認められた。 $\delta$  フェライトの面積率は約 1% であった。Co 添加による  $\delta$  フェライト生成の抑制効果が確認できた。B 添加量の相違による組織の違いは光顕レベルでは認められなかった。

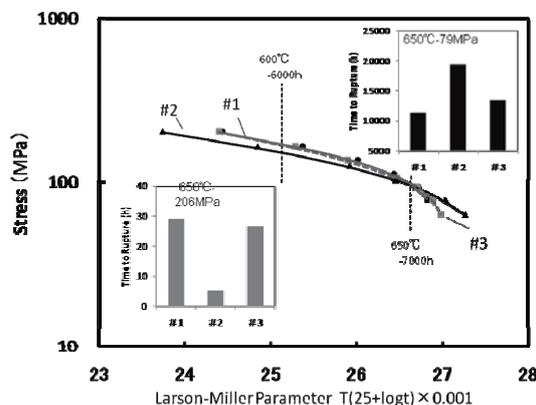


Fig.37 L.M.P.法によるクリーブ破断強度

クリーブ破断試験の結果を Fig.37 に示す。横軸は Larson-Miller パラメータ (L.M.P.) を C=25 で整理した。低温短時間側 (L.M.P.=24~25.5) においては Co を 2.5% 添加した #1、#3 はほぼ同等のクリーブ破断強度を示しているが、Co 無添加の #2 では、低いクリーブ破断強度を示す。600℃短時間では 2.5%Co 添加鋼がクリーブ破断強度に優れている。一方、高温長時間側 (L.M.P.=25.5~27) においては Co 添加鋼の傾きが大きく、クリーブ破断強度の急激な低下が観察されるが、Co 無添加鋼では傾きの変化が小さく比較的滑らかな曲線である。試験温度 650℃の場合を例にとると、応力 206MPa において #1、#3 は #2 の約 5~6 倍の破断時間に対し、応力 79MPa においては #2 が #1、#3 の約 1.5 倍程度の破断時間を示す。クリーブ破断強度の逆転は 650℃、約 7000h 相当

の試験条件で認められる。これらの結果から、長時間試験における組織安定性に Co が大きく影響していることが予想される。

一方、#3 は高温長時間において#1 よりわずかに高い破断強度を示す傾向にあり、B 添加量による差異がわずかに認められた。

### 3.2 TEM 薄膜組織観察

調質まま、およびクリープ破断材平行部の薄膜による TEM 組織観察結果を Fig.38 に示す。調質まま材の#1(a)、#2(d)、#3(h)はいずれもラスマルテンサイト組織で、比較的高い密度の転位組織を有する。またラス、パケット、ブロックから成り、旧 $\gamma$ 粒界には多くの析出物が認められた。Co および B 添加量の違いによる組織の大きな差異は認められなかった。応力 206MPa では、2.5%Co 添加の#1(b)と#3(i)を比べると、いずれも破断時間 30h 未満の短時間でありながら、転位密度の減少、ラス幅の拡張および局所的な組織の回復、さらに析出物の顕著な粗大化など、急激な組織変化が観察された。Co 無添加の#2(e)では、破断時間が短いものの、ラス組織、微細な析出物が保たれていることが観察された。

応力 79MPa では、#1(c)、#3(j)において、ラス構造がほぼ消失し、等軸のサブグレイン構造を示している。一方、#2(f)は転位組織、ラス構造が残存しており、組織回復は局所的なサブグレイン化に留まっている。

応力 64MPa の#2(g)では、比較的高密度の転位とラス構造が観察でき、Co 無添加鋼は優れた組織安定性を示した。

### 3.3 ATE 観察

ATE 像の観察結果を Fig.39 に示す。この写真は「硝酸セルロースフィルムに残された $\alpha$ 線粒子の痕跡」を光学顕微鏡観察したものである。黒いコントラストが B の存在箇所を示し、黒点は B 化合物、マトリクスの微細なコントラストは固溶状態の B を示している。ATE 像ごとの照射条件およびエッチング条件を揃えているため、黒点の大きさについて相対比較は可能であるが、絶対値の評価ではないことに注意が必要である。

Fig.39(a)、(e)、(i)に示したように、調質まま材に観察された黒いコントラストは大きく異なっていた。Fig.39(a)および(e)はほぼ同程度の B 添加量であり黒点がいずれも存在するが、(e)はわ

ずかに黒点の数が少なく、 $\delta$  フェライトに対応していると思われるコントラスト（白抜き島の島状組織）が観察された。50ppmB 添加の(i)は黒点の数がより多く形成されていると判断された。

#1 は、試験時間の増加に伴って黒点の大きさが大きくなり、Fig.37(b)、(c)では、数密度はわずかに減少する傾向を示した。数密度の減少は、析出物に B が濃化した粒子数の減少に対応しており、析出物の凝集・粗大化を表している。(d)では数密度はさらに減少し、凝集が進んでいると考えられる。

#2 は、#1 と同様に、試験時間の増加に伴って黒点の数密度が減少したと考えられるが、Fig.39(f)では(d)と同様にコントラストが弱い。Fig.39(g)および(h)では旧オーステナイト粒界と思われる箇所への偏析が観察された。Fig.39(j)に一例として、線上の黒いコントラストを矢印で示した。Fig.39(g)および(h)は $\delta$  フェライトに対応していると思われるコントラストも観察されるが、 $\delta$  フェライトとそのマトリクスとの界面は、熱処理まま(e)、および破断材(g)(h)において、大きさ、形状に大きな変化は認められなかった。

#3 は、#1 および#2 と異なり、試験時間の増加に伴う数密度の変化はほとんど認められなかった。旧オーステナイト粒界への B 偏析は、Fig.39(j)において明瞭に観察されており、比較的早い時間に偏析したと考えられる。

#1、#2 は、若干のコントラストと $\delta$  フェライトの有無に違いがあるものの、ATE 像から B 分布に大きな違いは見られなかった。一方、#3 では B 添加量が多いことに起因したと思われる B 析出物のコントラストが、より強く観察された。

### 3.4 元素固溶量および Laves 相の安定性

2.5%Co 添加鋼(#1)、Co 無添加鋼(#2)の熱処理まま、およびクリープ破断材から抽出した残渣を用いて、EPMA 解析により未溶解析出物中に含まれる W および Mo の比率を求めた結果を Fig.40 に示す。添加量に対応して、析出物中には W が多く含まれた。時間の増加に伴って Mo 比率はわずかに単調増加するが、W 比率は 5000h 前後で減少し、長時間側で大きな変化は認められなかった。W、Mo 共に Laves 相および  $M_{23}C_6$  の構成元素であるが、W は主に Laves 相、Mo は主に  $M_{23}C_6$  に含まれ、W の減少は  $M_{23}C_6$  および Z 相の増加

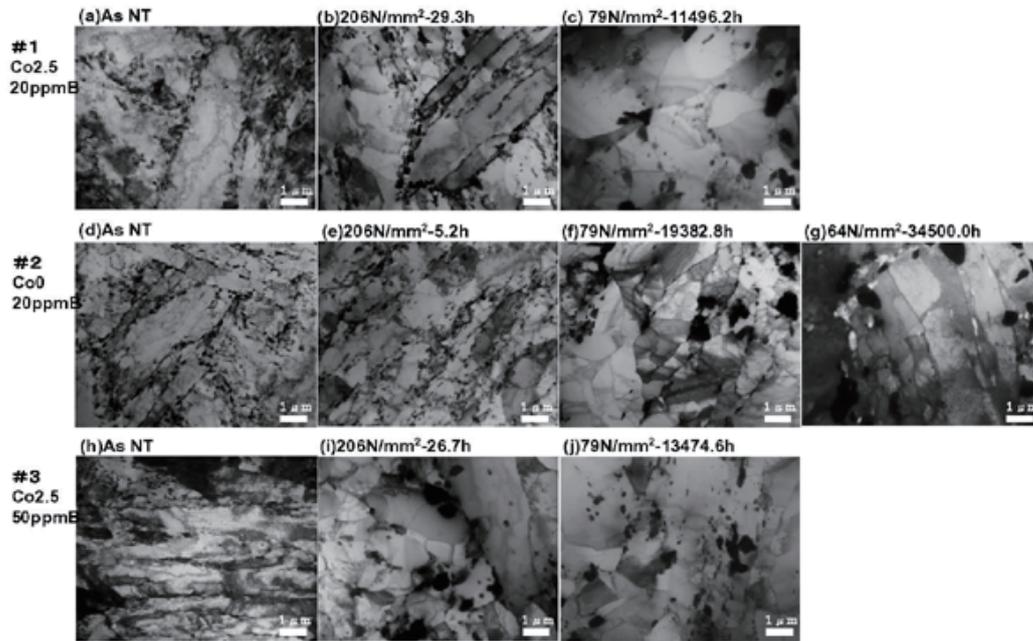


Fig.38 #1～#3 における 650℃クリープ破断強度と TEM 像

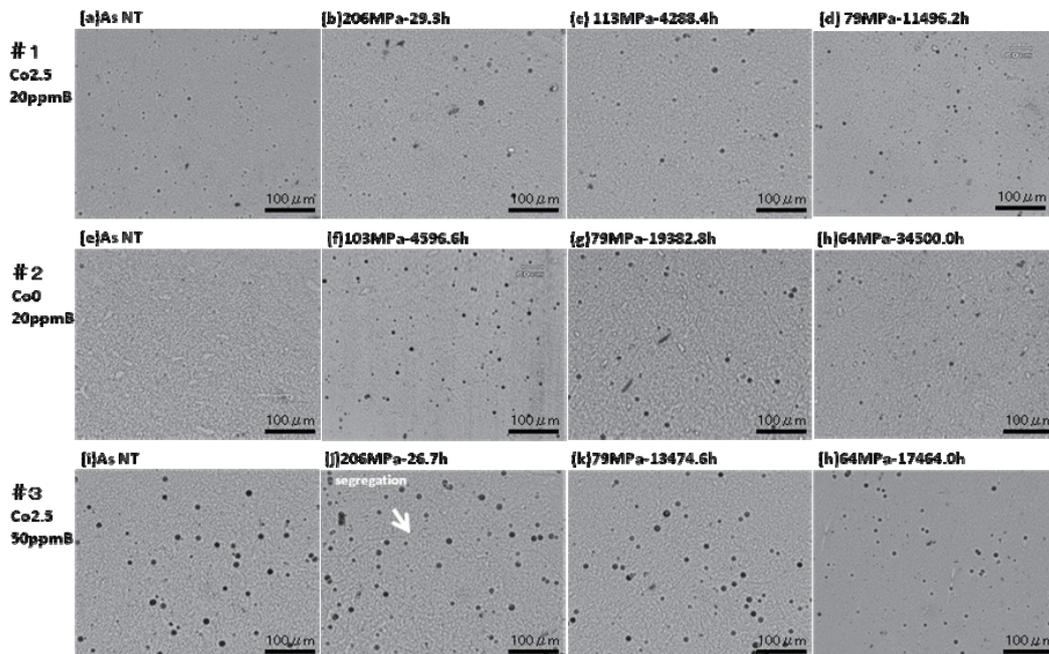


Fig.39 #1～#3 における 650℃クリープ破断強度と ATE 像

JRR-3 (気送管照射)、JRR-4 (医療用照射)、ATE ( $\alpha$ 線トラックエッチング)法、鉄鋼材料、ボロン状態分布観察

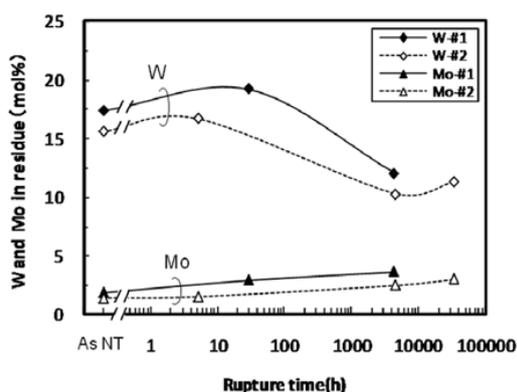


Fig.40 クリープ破断時間と EPMA による未溶解抽出残渣中の W と Mo 量の変化

に対応した相対的な減少と考えられる。いずれの破断時間においても#1 の析出物中の W および Mo は#2 よりも多く、2.5%Co 添加は析出物の生成を促進していることが明らかとなった。EDS 分析および EPMA 分析によりクリープ破断材の析出物、とくに Laves 相中への Co の濃化、および 2.5%Co 添加鋼の Laves 相生成比率が高いことを明らかにした。

本研究の 2.5%Co 添加鋼の長時間試験における組織安定性の低下は、Co が Laves 相の生成を促進し、マトリクス中の固溶 W 量を減少させることに起因する。合金設計は引張特性、衝撃特性に代表される短時間特性と、クリープ破断強度に代表される長時間特性を考慮する必要があり、最適な Co 添加量を求めることは今後の課題である。

#### 4. 結言

12Cr 系 鉄鋼の長時間クリープ破断強度に及ぼす Co および B の効果を明らかにすることを目的とし、長時間クリープ試験材の組織観察を行い、高温強度と微視組織に及ぼす Co と B の効果を調べ、以下の結論を得た。

- (1) Co は  $\delta$  フェライトの生成抑制効果があり、2.5%Co 添加鋼では  $\delta$  フェライトの生成が認められず、良好な引張、衝撃特性が得られた。
- (2) クリープ破断試験の結果、低温短時間側では Co 添加鋼の強度が優れるが、650℃、約 7000h 相当を超える高温長時間側では強度が逆転し、Co 無添加鋼の強度が高かった。
- (3) クリープ破断強度に及ぼす B の効果は、低温短時間側では 20ppmB 鋼と 50ppmB 鋼の明確

な差異は認められなかったが、高温長時間側では 50ppmB 鋼が強度の高い傾向を示した。

- (4) TEM 観察の結果、2.5%Co の添加は、組織の回復を速めた。
- (5) B 添加量によって析出物の凝集・粗大化傾向は異なり、長時間側では 50ppmB 添加が有利であった。ATE 観察の結果、B は  $M_{23}C_6$  中により多く固溶しており、 $M_{23}(CB)_6$  を形成すると考えられる。
- (7) Co 添加は Laves 相の相安定性を向上し、Laves 相の固溶温度上昇による析出駆動力の増大が生成促進要因の一つと考えられる。

#### 参考文献

- 1) K.Asakura, M.Hirasaka and H.Tamegai : Electron microscope sample making technique for leading from failure to success, (2007) ,p.199, AGNE Shofu-Sya.
- 2) K.Asakura, T.Koseki, M.Kawate and Ishimoto: Tetsu-to-Hagane, 93, (2007), pp. 634-641
- 3) T.M.Williams, A.M.Stoneham and D.R. Harries : Metal Science, 10 (1976), 1
- 4) 1) R.Kaneko, S.Nakamura, Y.Watanabe, Y.Tanaka and T.Fujita: Therm. Nucl. Power, 46(1995), 968
- 5) 2) M.Arai, H.Do, Y.Fukui, T.Azuma and T.Fujita: Materials for Advanced Power Engineering, Julich (2002), III-1269
- 6) 3) M.Arai, H.Do, Y.Fukui, T.Azuma and T.Fujita: 15th International Forge Master Meeting, Tokyo (2003), 261
- 7) 4) M. Staubli, R.Hanus, T.Weber, K.H.Mayer and T.-U.Kern: Materials for Advanced Power Engineering, Julich (2006), P.II-855
- 8) Y.Kadoya and E.Shimizu: Tetsu-to-Hagane, 88(2002), 2263
- 9) K.Asakura, K.Shibata, H.Sawahata, M.Kawate and S.Harasawa: Tetsu-to-Hagane, 89(2003), 369

#### III. 結果の公表

- 1) T.Sato, K.Tamura, K.Asakura and T.Fujita: Correlation of reverse-S type creep rupture behavior with strengthening mechanism of 9%Cr-W-Co heat resistant steel for USC boiler components, CAMP-ISIJ, 19, 565, (2006)
- 2) C. Nagasaki, K. Asakura, T. Koseki and K. Shibata : Effects of boron and tin on surface

- hot shortness due to copper in low carbon steel, CAMP-ISIJ, 19, 501, (2006)
- 3) T.Sato, K.Tamura, K.Asakura and T.Fujita: Long term creep rupture strength and quantitative analysis of precipitates during creep of 9%Cr-W-Co heat resistant steel for USC boiler components, CAMP-ISIJ, 19, 1173, (2006)
  - 4) K.Asakura, T.Koseki, T.Fujita and T.Sato: Effects of Al and Ni on long term creep rupture strength of high Cr heat resistant steels and strengthening mechanisms, Report of the 123<sup>rd</sup> Committee on Heat-Resisting Materials and Alloys Japan Society for the Promotion of Science. 47,3 (2006),329-344
  - 5) K.Asakura, T.Koseki, T.Fujita and T.Sato: Effects of Al and Ni on long term creep rupture strength of high Cr heat resistant steels and strengthening mechanisms, CAMP-ISIJ, 20, 549(2007)
  - 6) K.Asakura, T.Koseki, M.Kawate and M. Ishimoto: Establishment and problem of the Observing System for Boron in Steels by Alpha-particle Track Etching Method Using Pneumatic Tube of JRR-3 and JRR-4. Tetsu-to-Hagane, 93(2007) 634-641
  - 7) K.Asakura and T.Koseki: Establishment and problem of the observing system for Boron in steels by Alpha-particle track etching method using pneumatic tube of JAEA, CAMP-ISIJ, 93(2007)
  - 8) K.Asakura, T.Koseki, T.Fujita, Y.Kodama, K.Tamura and T.Sato: 9-10Cr Effects of very small amount of Ni and Al on long term creep rupture strength of 9-10Cr heat resistant steels, CAMP-ISIJ, 21, 580,(2008)
  - 9) M.Arai, K.Kawanaka, H.Do, K.Asakura and T.Koseki: Effect of cobalt and boron on long term creep rupture strength of 12Cr cast steels, CAMP-ISIJ,22,571,(2009)
  - 10) M.Arai, K.Kawanaka, H.Do, K.Asakura and T.Koseki: Effect of nickel, carbon and nitrogen on long term creep rupture strength of 10Cr steels containing boron, CAMP-ISIJ, 22, 1367,(2009)
  - 11) K.Asakura, T.Koseki, M.Arai and T.Sato: Effects of boron content variation and heat treatment on creep rupture strength of ferritic heat resistant steels : CAMP-ISIJ, 23,1151 (2010)
  - 12) M.Arai, H.Do, K.Asakura and T.Koseki: Effect of nickel and aluminum on long term creep rupture strength of 10Cr heat resistant steels, CAMP-ISIJ, 23, 1152 (2010)
  - 13) M.Arai, K.Asakura, H.Do, K.Kawanaka, T.Koseki and T.Horiuchi: Effect of cobalt and boron on long-term creep rupture

- strength of 12Cr cast steels, Tetsu-to-Hagane,96,10 (2010) 620-628
- 14) K.Asakura, T.Koseki, T.Sato, M.Arai, H.Tamura and T.Fujita: Effect of chromium, aluminum and nickel on microstructure and reverse-S type creep rupture strength of Cr ferritic heat resisting steels、Tetsu-to-Hagane, 96,11 (2010) 665-672

#### IV. 今後の方針

原子力機構炉（医療用および気送管設備）を用いて ATE 法の手法を確立した後、今期以降は応用研究について遂行した。今後は、

- (1) 熱間圧延及び冷間圧延によって作製した複層鋼板を用いて、複層界面のマイクロ組織とボロンの偏析及び析出（ボロンの分布状態観察）という視点から、複層化の界面形成に関する圧延プロセスの諸条件の影響、圧延後の熱処理の影響などについて調査する。
- (2) 継続研究になっている溶接構造用鋼の基本成分に C, Nb, B を変化させ、真空溶解にて試験片を作製する。その後、溶接熱影響部相当の熱サイクルを付与し acicular フェライトを含む溶接部組織を再現し、組織観察を行うとともに、ボロンの存在位置の調査研究を行う。
- (3) B の偏析挙動に及ぼす Mo の効果や粒内析出を含めたボライドの析出挙動に及ぼす Mo の影響を詳しく調べることにより、鋼中の B 偏析・析出挙動について解明する。
- (4) 非鉄金属分野においてボロンの可視化研究は行われていない。そこでボロン量を変化させた Cu-B 合金を溶解し、強度と熱処理の関係（空冷、炉冷材など）を調べる。
- (5) 高強度フェライト系耐熱鋼における B の影響を詳細に解析する。とくに種々の熱処理における B 分布と、Laves 相に B が濃化するのかなどについて調査研究を進める。

#### 謝辞：

JRR-3 および JRR-4 中性子照射に関しては東京大学大学院原子力専攻の石本光憲氏の多大なる協力によった。また高強度フェライト系耐熱鋼の試料とデータの一部は日立製作所(株)日立研究所、新井将彦氏（共同研究）の好意により掲載した。ここに感謝の意を表します。

This is a blank page.

## おわりに

本報告書は、研究炉（JRR-3、JRR-4）を利用した利用者の協力を基に、研究炉の成果を提出して頂き、研究炉利用課で編集したものであります。この成果を公表する事で、研究炉の今後の有効利用並びに利用拡大に役立つ事を期待します。

編集委員

### 編集委員メンバー

笹島 文雄 （研究炉利用課長）

高橋 広幸 （研究炉利用課）

大和田博之 （研究炉利用課）

## 謝 辞

本報告書の発刊にあたり、多くの皆様から多大なご協力を頂きました。

原稿を提出して頂いた利用者の皆様のご協力に感謝するとともに、今後も研究炉が有効に利用され、種々の研究がさらに進展されることを期待します。

編集に際し、ご協力頂いた、研究炉加速器管理部長 丸尾毅氏、研究炉加速器管理部 JRR-4管理課課長 木名瀬政美氏に深く感謝致します。

付 録

**Appendixes**

This is a blank page.

付 録

原科研研究炉の利用設備一覧

1. JRR-3

1) 実験設備

実 験 孔	実 験 装 置
1 G	高分解能粉末中性子回折装置 (HRPD)
1 G-A	生体高分子用中性子解析装置 (BIX-III)
1 G-B	生体高分子用中性子解析装置 (BIX-IV)
2 G	三軸型中性子分光器 (TAS-1)
3 G	中性子トポグラフィ及び精密光学実験装置 (PNO)
4 G	汎用三軸型中性子分光器 (GPTAS)
5 G	偏極中性子散乱装置 (PONTA)
6 G	東北大学中性子散乱分光器 (TOPAN)
7 R	中性子ラジオグラフィ装置 (TNRFF)
T1-1	中性子偏極回折装置 (HQR)
T1-2	単結晶中性子回折装置 (KSD)
T1-3	粉末中性子回折装置 (KPD)
T1-4-1	即発ガンマ線分析装置 (PGA)
T1-4-2	多重即発ガンマ線分析装置 (MPGA)
T1-4-3	TOF型中性子反射率計 (TOF)
T1-4-4	中性子ラウエ回折装置 (LAUE)
T1-4-5	中性子ベータ崩壊基礎測定装置
T2-1	残留応力測定中性子回折装置 (RESA)
T2-2	中性子4軸回折装置 (FONDER)
T2-3	多目的単色熱中性子ビームポート (MUSASHI)
T2-4	高分解能三軸型中性子分光器 (TAS-2)
C1-1	高エネルギー分解能三軸型中性子分光器 (HER)
C1-2	二次元位置測定小角散乱装置 (SANS-U)
C1-3	超高分解能後方散乱装置 (ULS)
C2-1	冷中性子散乱実験デバイス開発装置 (LTAS)
C2-2	高Q領域対応中性子反射率計 (SUIREN)
C2-3-1	中性子スピネコー分光器 (NSE)
C2-3-2-1	多重即発ガンマ線分析装置 (MPGA)
C2-3-2-2	即発ガンマ線分析装置 (PGA)
C2-3-3-1	冷中性子ラジオグラフィ (CNRF)
C2-3-3-2	パルス中性子機器開発装置 (CHOP)
C2-3-3-3	TOF型中性子反射率計 (TOF)
C2-3-3-4	中性子ラウエ回折装置 (LAUE)
C3-1-1	高分解能パルス冷中性子分光器 (AGNES)
C3-1-2-1	中性子光学システム評価装置 (NOP)
C3-1-2-2	多層膜中性子干渉計/反射率計 (MINE)
C3-2	中性子小角散乱装置 (SANS-J)

2) 照射設備

水 力 照 射 設 備	H R - 1 , 2
気 送 照 射 設 備	P N - 1 , 2
放射化分析用照射設備	P N - 3
均 一 照 射 設 備	S I - 1
回 転 照 射 設 備	D R - 1
垂 直 照 射 設 備	V T - 1 , R G - 1 ~ 4 B R - 1 ~ 4 , S H - 1

2. J R R - 4

1) 実験設備

プ ー ル
中性子ビーム設備
散 乱 実 験 設 備
冷却水循環ループ
医療照射設備 ( B N C T )
即発ガンマ線分析装置

2) 照射設備

簡 易 照 射 筒	Tパイプ (水力)
	Sパイプ
	Dパイプ
	Nパイプ
気送管照射設備	P N

# 国際単位系 (SI)

表1. SI基本単位

基本量	SI基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質の量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m <sup>2</sup>
体積	立法メートル	m <sup>3</sup>
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s <sup>2</sup>
波数	毎メートル	m <sup>-1</sup>
密度, 質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m <sup>3</sup>
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m <sup>2</sup>
比体積	立方メートル毎キログラム	m <sup>3</sup> /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m <sup>2</sup>
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度 <sup>(a)</sup> , 濃度	モル毎立方メートル	mol/m <sup>3</sup>
質量濃度	キログラム毎立方メートル	kg/m <sup>3</sup>
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m <sup>2</sup>
屈折率 <sup>(b)</sup>	(数字の)	1
比透磁率 <sup>(b)</sup>	(数字の)	1

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。  
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

組立量	SI組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン <sup>(b)</sup>	rad	1 <sup>(b)</sup>	m/m
立体角	ステラジアン <sup>(b)</sup>	sr <sup>(c)</sup>	1 <sup>(b)</sup>	m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup>
周波数	ヘルツ <sup>(d)</sup>	Hz		s <sup>-1</sup>
力	ニュートン	N		m kg s <sup>-2</sup>
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>	m <sup>-1</sup> kg s <sup>-2</sup>
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N m	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup>
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s	m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup>
電荷, 電気量	クーロン	C		s A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A	m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup>
静電容量	ファラド	F	C/V	m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>4</sup> A <sup>2</sup>
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup> A <sup>-2</sup>
コンダクタンス	ジーメン	S	A/V	m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>3</sup> A <sup>2</sup>
磁束	ウェーバ	Wb	Vs	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> A <sup>-1</sup>
磁束密度	テスラ	T	Wb/m <sup>2</sup>	kg s <sup>-2</sup> A <sup>-1</sup>
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> A <sup>-2</sup>
セルシウス温度	セルシウス度 <sup>(e)</sup>	°C		K
光照射度	ルーメン	lm	cd sr <sup>(c)</sup>	cd
放射線量	グレイ	Gy	J/kg	m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>
放射性核種の放射能 <sup>(f)</sup>	ベクレル <sup>(d)</sup>	Bq		s <sup>-1</sup>
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	シーベルト <sup>(g)</sup>	Sv	J/kg	m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>
酸素活性化	カタール	kat		s <sup>-1</sup> mol

(a) SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。  
 (b) ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明示されない。  
 (c) 測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。  
 (d) ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。  
 (e) セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。  
 (f) 放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。  
 (g) 単位シーベルト (PV.2002.70,205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI組立単位		
	名称	記号	SI基本単位による表し方
粘力のモーメント	パスカル秒	Pa s	m <sup>-1</sup> kg s <sup>-1</sup>
表面張力	ニュートンメートル	N m	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup>
角加速度	ラジアン毎秒	rad/s	m m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> = s <sup>-1</sup>
角加速度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s <sup>2</sup>	m m <sup>-1</sup> s <sup>-2</sup> = s <sup>-2</sup>
熱流密度, 放射照度	ワット毎平方メートル	W/m <sup>2</sup>	kg s <sup>-3</sup>
熱容量, エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m <sup>3</sup>	m <sup>-1</sup> kg s <sup>-2</sup>
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup>
電荷密度	クーロン毎立方メートル	C/m <sup>3</sup>	m <sup>-3</sup> s A
電表面電荷	クーロン毎平方メートル	C/m <sup>2</sup>	m <sup>-2</sup> s A
電束密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m <sup>2</sup>	m <sup>-2</sup> s A
誘電率	ファラド毎メートル	F/m	m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>4</sup> A <sup>2</sup>
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s <sup>-2</sup> A <sup>-2</sup>
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> mol <sup>-1</sup>
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
照射線量 (X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg <sup>-1</sup> s A
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s	m <sup>2</sup> s <sup>-3</sup>
放射線強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m <sup>4</sup> m <sup>-2</sup> kg s <sup>-3</sup> = m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup>
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m <sup>2</sup> sr)	m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup> kg s <sup>-3</sup> = kg s <sup>-3</sup>
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m <sup>3</sup>	m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> mol

表5. SI接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 <sup>24</sup>	ヨタ	Y	10 <sup>1</sup>	デシ	d
10 <sup>21</sup>	ゼタ	Z	10 <sup>-2</sup>	センチ	c
10 <sup>18</sup>	エクサ	E	10 <sup>-3</sup>	ミリ	m
10 <sup>15</sup>	ペタ	P	10 <sup>-6</sup>	マイクロ	μ
10 <sup>12</sup>	テラ	T	10 <sup>-9</sup>	ナノ	n
10 <sup>9</sup>	ギガ	G	10 <sup>-12</sup>	ピコ	p
10 <sup>6</sup>	メガ	M	10 <sup>-15</sup>	フェムト	f
10 <sup>3</sup>	キロ	k	10 <sup>-18</sup>	アト	a
10 <sup>2</sup>	ヘクタ	h	10 <sup>-21</sup>	ゼプト	z
10 <sup>1</sup>	デカ	da	10 <sup>-24</sup>	ヨクト	y

表6. SIに属さないが、SIと併用される単位

名称	記号	SI単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	'	1'=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648000) rad
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm <sup>2</sup> =10 <sup>4</sup> m <sup>2</sup>
リットル	L, l	1 L=11=1 dm <sup>3</sup> =10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> =10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup>
トン	t	1 t=10 <sup>3</sup> kg

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI単位で表される数値
電子ボルト	eV	1 eV=1.602 176 53(14)×10 <sup>-19</sup> J
ダルトン	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 <sup>-27</sup> kg
統一原子質量単位	u	1 u=1 Da
天文単位	ua	1 ua=1.495 978 706 91(6)×10 <sup>11</sup> m

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1 MPa=100 kPa=10 <sup>5</sup> Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg=133.322 Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1 nm=100 pm=10 <sup>-10</sup> m
海里	M	1 M=1852 m
バイン	b	1 b=100 fm <sup>2</sup> =(10 <sup>12</sup> cm) <sup>2</sup> =10 <sup>-28</sup> m <sup>2</sup>
ノット	kn	1 kn=(1852/3600) m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的関係は、 対数量の定義に依存。
ベレル	B	
デジベル	dB	

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI単位で表される数値
エル	erg	1 erg=10 <sup>-7</sup> J
ダイン	dyn	1 dyn=10 <sup>-5</sup> N
ポアズ	P	1 P=1 dyn s cm <sup>-2</sup> =0.1 Pa s
ストークス	St	1 St=1 cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> =10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
スチルブ	sb	1 sb=1 cd cm <sup>-2</sup> =10 <sup>4</sup> cd m <sup>-2</sup>
フオト	ph	1 ph=1 cd sr cm <sup>-2</sup> 10 <sup>4</sup> lx
ガリ	Gal	1 Gal=1 cm s <sup>-2</sup> =10 <sup>-2</sup> ms <sup>-2</sup>
マクスウェル	Mx	1 Mx=1 G cm <sup>2</sup> =10 <sup>-8</sup> Wb
ガウス	G	1 G=1 Mx cm <sup>-2</sup> =10 <sup>-4</sup> T
エルステッド <sup>(c)</sup>	Oe	1 Oe <sub>e</sub> =(10 <sup>3</sup> /4π) A m <sup>-1</sup>

(c) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「△」は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI単位で表される数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 <sup>10</sup> Bq
レントゲン	R	1 R=2.58×10 <sup>-4</sup> C/kg
ラド	rad	1 rad=1 cGy=10 <sup>-2</sup> Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 <sup>-2</sup> Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 <sup>-9</sup> T
フェルミ	f	1 フェルミ=1 fm=10 <sup>-15</sup> m
メートル系カラット		1メートル系カラット=200 mg=2×10 <sup>-4</sup> kg
トル	Torr	1 Torr=(101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm=101 325 Pa
カロリ	cal	1 cal=4.1858 J (「15°C」カロリ), 4.1868 J (「IT」カロリ), 4.184 J (「熱化学」カロリ)
マイクロン	μ	1 μ=1 μm=10 <sup>-6</sup> m

