

# B 会 場



(東北大・理) 齋藤 達弥.

光核反応は主として核構造の研究手段として用いられ、多粒子放出反応の研究手段としてはほとんど用いられていない。

多粒子放出を伴う核反応の研究は陽子、 $\alpha$ 粒子等の荷電粒子を照射粒子とした場合が主で光核反応の場合は制動放射を用いることにより行なわれるため解析が複雑で研究例は少ない。

本研究は光核反応の照射エネルギー依存性を調べる研究の一部として軽核領域の多粒子放出反応の照射エネルギー依存性を研究する目的で実験を行なった。

多粒子放出反応の研究は残留核測定法が放出粒子直接測定法に比して有利であるから本実験では残留核の $\gamma$ 線スペクトロメトリーを用いて測定を行なった。

目的核種の $^{24}\text{Na}$  ( $T_{1/2}=15$  hr.) と  $^{28}\text{Mg}$  ( $T_{1/2}=21$  hr.) は共に残留核の測定に都合のよい半減期を持ち、しかも特徴的なエネルギーの光電ピークを持つ。

$^{24}\text{Na}$  を生成する光核反応の研究は既に行なわれた例がみられるが、 $^{28}\text{Mg}$  を生成する光核反応の研究は稀である。

実験：実験は東北大学理学部原子核理学研究施設附置の300 MeV LINACで行なった。照射時間は目的核種の生成量に応じて20 min.~4 hr.と変えた。

ターゲット元素はマグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リンおよびイオウを選び、線量校正の目的で用いた炭素と共に照射実験を行なった。

測定は36 cc Ge(Li)-1024 c PHAを用い、残留核の絶対生成量は定立体角法を用いて求めた。照射線量はBarberらにより求められている $^{12}\text{C}(p,n)^{11}\text{C}$ 反応を基準にして求め、1原子当りの飽和生成量として光核反応収率を求めた。

結果：得られた光核反応収率はPenfold-Leissの方法に従って断面積に換算した。 $^{27}\text{Al} \Rightarrow ^{24}\text{Na}$ ,  $\text{Si} \Rightarrow ^{24}\text{Na}$ ,  $^{28}\text{Mg}$ による断面積曲線を図1に示す。

結果の考察：得られた励起曲線についてターゲット核種から目的の残留核を生成する核反応径路を考えるため核反応のしきい値(-Q値)を求め、表1に示した。

アルミニウムターゲットから $^{24}\text{Na}$ を生成する反応は30 MeV前後で起りはじめ、55 MeVおよび80 MeV付近でピークを示し、150 MeVから250 MeVまではかなりの増加傾向が認められる。ケイ素ターゲットから $^{24}\text{Na}$ を生成する反応はケイ素が3種の安定同位体から成るため反応径路は定め難いが、43 MeV以下でもかなり反応が起ることから $\alpha$ 粒子と重陽子等の複合粒子の放出がかなり関与していることが推察される。 $\alpha$ 粒子等の複合粒子の放出がリンターゲットやイオウターゲット

表 I. 核反応としきい値

ターゲット核(存在比)	反応形式	残留核	しきい値(-Q)
$^{27}\text{Al}$ (100%)	( $\gamma, 2pn$ )	$^{24}\text{Na}$	31.4 MeV
$^{28}\text{Si}$ (92.21%)	( $\gamma, 3pn$ )	$^{24}\text{Na}$	43.0 MeV
	( $\gamma, d2p$ )	$^{24}\text{Na}$	40.8 MeV
$^{29}\text{Si}$ (4.70%)	( $\gamma, 3p2n$ )	$^{24}\text{Na}$	51.5 MeV
	( $\gamma, \alpha p$ )	$^{24}\text{Na}$	23.2 MeV
	( $\gamma, d2pn$ )	$^{24}\text{Na}$	49.2 MeV
$^{30}\text{Si}$ (3.09%)	( $\gamma, 3p3n$ )	$^{24}\text{Na}$	62.1 MeV
	( $\gamma, \alpha pn$ )	$^{24}\text{Na}$	33.8 MeV
	( $\gamma, d2p2n$ )	$^{24}\text{Na}$	59.9 MeV
	( $\gamma, 2p$ )	$^{28}\text{Mg}$	24.0 MeV

からの  $^{24}\text{Na}$  の生成の場合にもみられ、多粒子放出反応の解析はより困難になる。

ケイ素ターゲットから  $^{28}\text{Mg}$  を生成する反応は  $^{30}\text{Si}(\gamma, 2p)^{28}\text{Mg}$  と限定されている。

図1からそれぞれの場合に50 MeV 付近にピークの存在が認められるが、反応機構としては複合核過程を経た場合と推察される。

80 MeV ~ 100 MeV 領域の中広いピークは  $^{30}\text{Si}(\gamma, 2p)^{28}\text{Mg}$  反応ではあまり顕著でないことから偽重陽子モデルの適用が考えられる。また、リンターゲットやイオウターゲットからの  $^{28}\text{Mg}$  の生成は  $^{31}\text{P}(\gamma, 3p)^{28}\text{Mg}$ ,  $^{32}\text{S}(\gamma, 4p)^{28}\text{Mg}$  反応によるものと思われ、 $^{24}\text{Na}$  を生成する中性子放出を含む多粒子放出反応に比してしきい値が低いにもかかわらず光核反応収率もかなり低く、断面積も低い値であった。

150 MeV 以上のエネルギー領域では中間子が生成し、中間子が関与した光核反応が起っていると思われるが、本実験では不明であった。

\* Noga, Ranyuk and Sorokin,  
Soviet J. Nucl. Phys. 9, 673(1969)

Masaïke,  
J. Phys. Soc. Japan, 19, 427(1964).

\*\* Barber, George and Reagan,  
Phys. Rev., 98, 73(1955)

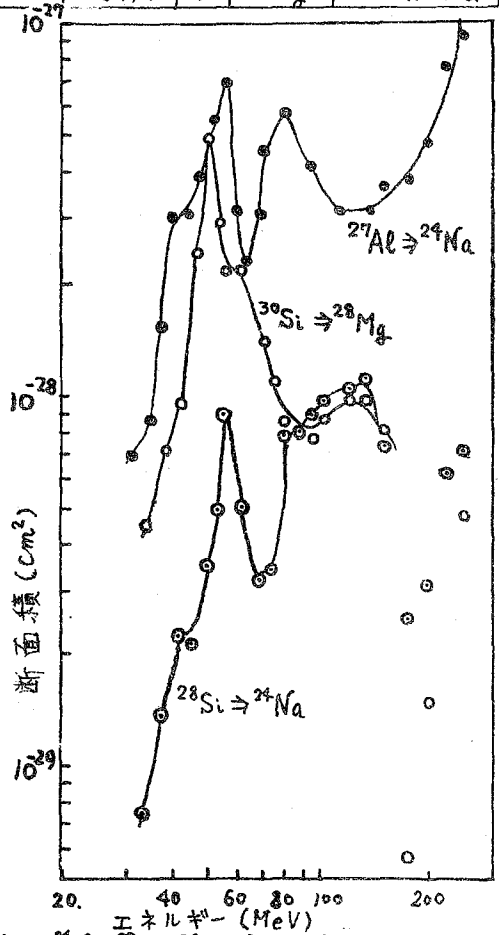


図1.  $^{27}\text{Al} \Rightarrow ^{24}\text{Na}$ ,  $^{28}\text{Si} \Rightarrow ^{24}\text{Na}$ ,  $^{30}\text{Si} \Rightarrow ^{28}\text{Mg}$  の励起曲線

( 九 大 ・ 理 )

○ 松田 英 毅      梅本 春 次

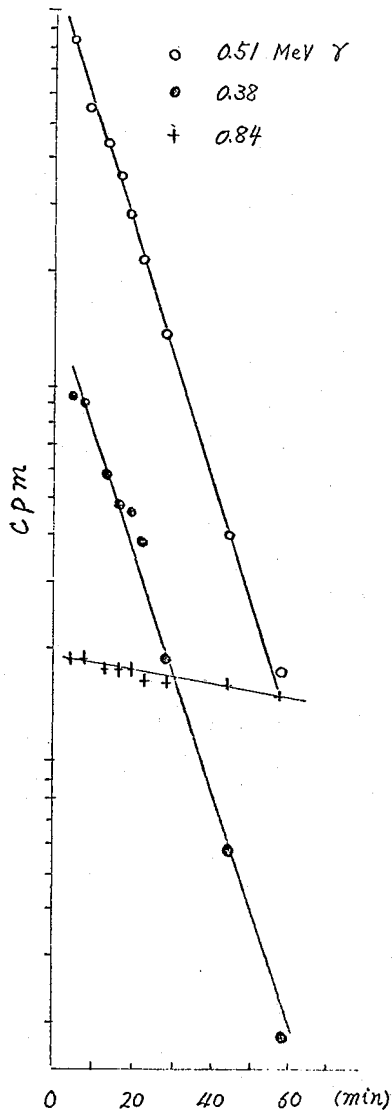
(目的)  $^{53}\text{Mn}$  核種の半減期は約  $2 \times 10^6 \text{y}$  とされているが正確な値ではない。我々は昨年の日化年会において  $2.9 \times 10^6 \text{y}$  とする値を報告したがこれは宇宙線を  $730 \text{MeV}$  プロトンで代表させて考えている所にならざる無理がある。この正確な値を求めることは宇宙化学および地球化学的に有用である。そこで人工的に  $^{53}\text{Mn}$  を作りその放射能 ( $A$ ) を放射化分析で、核数 ( $N$ ) を質量分析で算出し式  $A = \lambda N$  より半減期を決るためには妨害核種となる  $^{54}\text{Mn}$  を出来るだけ生成しないような方法が必要である。これ迄人工的には  $730 \text{MeV}$  陽子を用い  $\text{Fe}(p, \text{spall})$  と  $15 \text{MeV}$  アルファ粒子を用い  $^{50}\text{Cr}(\alpha, n)$  反応で  $^{53}\text{Mn}$  を作った例があるが、それぞれの放射能比  $^{54}\text{Mn} / ^{53}\text{Mn}$  は反応終了時点で前者で  $\sim 5 \times 10^7$  後者で約  $100$  である。より少ない  $^{54}\text{Mn}$  が生成する方法として光核反応  $^{54}\text{Fe}(\gamma, n) ^{53}\text{Fe} \xrightarrow{t_{1/2} = 8.9 \text{m}} ^{53}\text{Mn}$  が考えられるのでこの方法で実験上の最良の条件を検討することを目的とした。

(方法) 京大原子炉実験所の KUR-L/NAC を用い  $\gamma$  線の最高エネルギーが  $16 \text{MeV}$ ,  $21 \text{MeV}$ ,  $18 \text{MeV}$ ,  $20 \text{MeV}$  なる  $\gamma$  線を用いて  $\text{Fe}$  ターゲットを照射した。鉄ターゲットとしては特級試薬  $\text{FeCl}_3$  を  $8 \text{N HCl}$  溶液としてイソプロピルエーテルで抽出した  $\text{Fe}^{3+}$  を希塩酸で逆抽出し、これを硝酸塩に変え酸化物としガラス管に封入したものと、鉄箔とを用いた。照射の際の *electron beam* とエネルギーの関係は下表の通りである。

試料	(MeV)	10.0	11.0	12.0	13.0	14.0	15.0	16.0	17.0	18.0	19.0	20.0	21.0	22.0
1	( $\mu\text{A}$ )	1	2.6	4.2	5.2	6.4	3.0	1.2	0					
2	( $\mu\text{A}$ )	0.2	1	2.5	4.5	9	16	28	17	2	0			
3	( $\mu\text{A}$ )					0.5	0.7	2.9	4.7	3.5	1.4	0.2	0	
4	( $\mu\text{A}$ )								1	1.6	2.1	2.4	1.8	0

照射終了後ただちに  $3'' \times 3'' \text{NaI (TL)}$  で  $\gamma$  スペクトルの減衰を調べ、生成した  $^{53}\text{Fe}$ 、 $^{54}\text{Mn}$  その他の核種を放射性同位元素協会よりえた標準線源  $^{22}\text{Na}$ 、 $^{54}\text{Mn}$  を用いて算出した。尚、生成  $^{54}\text{Mn}$  については照射して数日後に計測し試料の  $\gamma$  スペクトルから、B.G. のスペクトルを差引くことにより求めた。

(結果) 得られた  $\gamma$  スペクトルの 1 例について  $0.38 \text{MeV}$ 、 $0.51 \text{MeV}$ 、 $0.84 \text{MeV}$  の *photopeak* の減衰を図に示す。  $\gamma$  スペクトルと減衰曲線より生成核種は、



○ 0.51 MeV  $\gamma$   
 ● 0.38  
 + 0.84

$^{53}\text{Fe}$ 、 $^{56}\text{Mn}$ 、 $^{54}\text{Mn}$ であることを確めた。また  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ターゲット約 1g より得られた生成核種の放射能を表に示す。

試料	1	4
$^{53}\text{Fe}$	$2 \times 10^6$ d p m	$4 \times 10^7$ d p m
$^{56}\text{Mn}$	$9 \times 10^2$	$8 \times 10^5$
$^{54}\text{Mn}$	—	25

核反応の threshold をみると  $^{54}\text{Fe}(\sigma, n)^{53}\text{Fe}$  が 13.6 MeV、 $^{56}\text{Fe}(\sigma, pn)^{54}\text{Mn}$  が 20.4 MeV であるから当然の同位体組成をもつ鉄ターゲットを用いる限りでは  $\sigma$  の max エネルギーを 20 MeV 以下にする必要がある。しかしながらあまり  $\gamma$  の max エネルギーを下げると有効な  $\sigma$  線量は少くなり  $^{53}\text{Fe}$  の生成量は極端に下ることが判った。そこで  $\sigma$  の max エネルギーを 18 MeV での照射が最も良い条件であろうと考えられる。さらに  $^{54}\text{Mn}$  はターゲット中の  $^{55}\text{Mn}$  より  $(\sigma, n)$  反応で生じるため市販の鉄試薬は十分に  $\text{Mn}$  を除いて用いねばならない。KUR-L/NACI では最高のビーム出力で許されるターゲット量を用い  $\sigma$  の max エネルギーを 18 MeV とし 10 数時間連続照射して  $^{53}\text{Fe}$  が約  $10^{12 \sim 13}$  個生じることが判った。これは  $^{53}\text{Mn}$  にして約 1~2 dpm である。もう 1 桁高い出力がえられることが望ましい。長時間照射する場合二次的な中性子も無視できない。ターゲットとしては濃縮  $^{54}\text{Fe}$ 、や鉄金属がより有効であるが、前者は高価すぎる難点があり、後者はマンガンを含まない金属は手に入らない。一方  $^{53}\text{Mn}$  の  $(\sigma, n)$  反応は他の普通の核種と同程度の核反応断面積をもつと考えているが、一応今後この実験を予定している。若し極端に高い反応断面積をもつようであれば光核反応による  $^{53}\text{Mn}$  の調製は意味がなくなる。長時間照射 (7 hrs) した  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ターゲットは更に 6 時間程照射して、 $\text{Mn}$  を抽出し生じた  $^{53}\text{Mn}$  を定量する予定である。

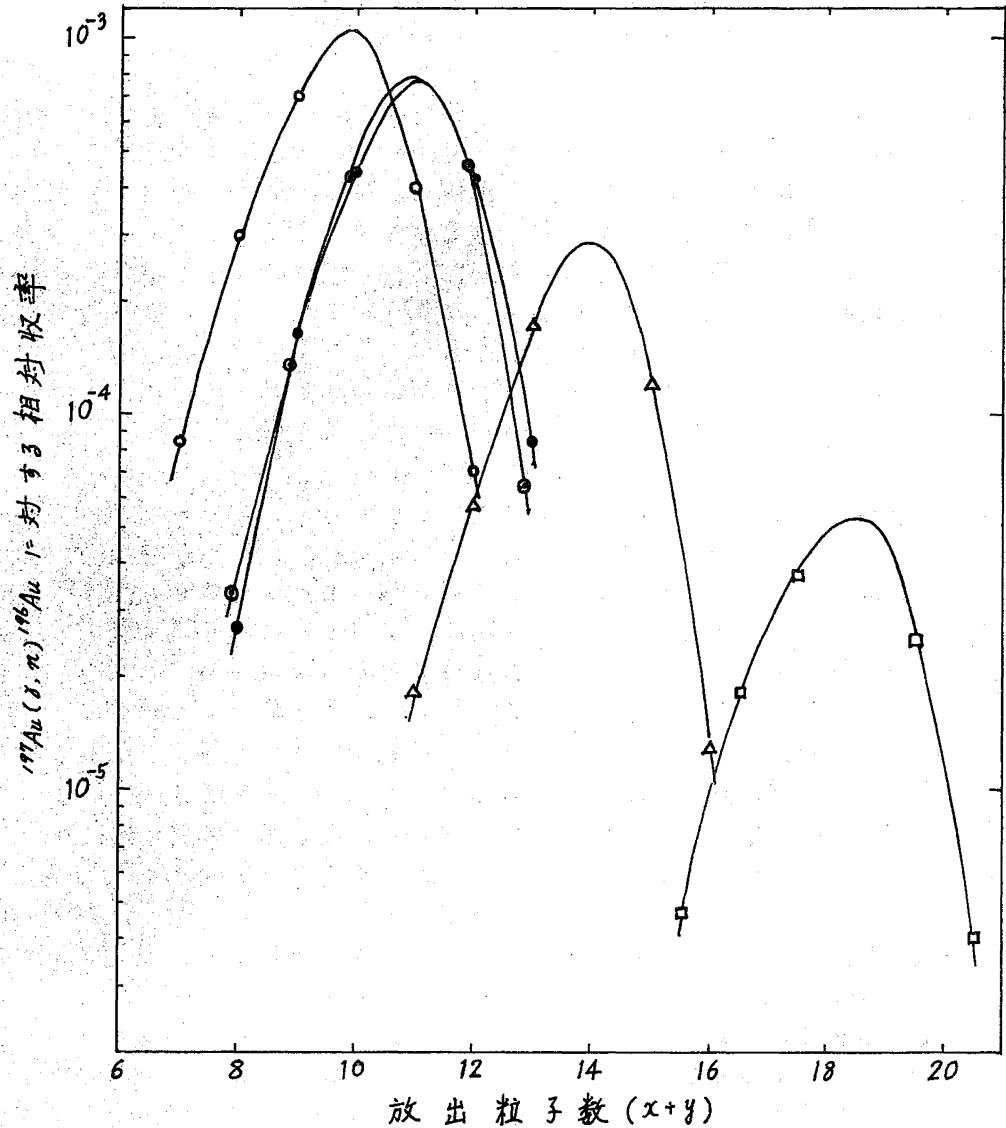
1 高エネルギー領域の核反応で生じる破砕反応生成物の質量分布や荷電分布に関する研究は主に陽子その他の粒子によるもの $\gamma$ 線によるものは少ない。本実験は東北大学の電子ライナックで得られる250 MeV制動輻射 $\gamma$ 線で、バナジウム、マンガン、鉄、コバルトおよび銅を照射し、 $(\gamma, xn\gamma p)$ 反応で生じる放射性スカンジウム、 $^{43,48}\text{Sc}$ を分離し、それぞれの収率とターゲット核からの質量差との関係を求め、このエネルギー領域で起る光核破砕反応について考察を加えた。

2 照射試料はバナジウムは五酸化バナジウムを、その他は金属を用いた。これらに金箔を線束モニターとして添付して照射した。照射は250 MeV電子ビームを0.2 mm Taコンバーターを通し、未変換電子は電磁石で除去した制動輻射 $\gamma$ 線で1~3時間行なった。マンガンについては最大エネルギーを150および200 MeVとした場合の実験も加えた。照射後、直ちにスカンジウムの担体を加えて化学分離し、 $\gamma$ -線スペクトロメトリにより、それぞれの収率を求めた。測定は、36 cc Ge(Li)あるいは24 cc Ge(Li)検出器と1024チャンネル波高分析器を用いた。収率は照射終了時における各核種のdpsを飽和生成量に換算し、同様に求めた $^{197}\text{Au}(\gamma, n)^{196}\text{Au}$ の収率に対する相対値として表わした。

3  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Co}$  および $^{63,65}\text{Cu}$ から、それぞれ、 $^{55}\text{Mn}(\gamma, 4pxn)$ ,  $^{56}\text{Fe}(\gamma, 5pxn)$ ,  $^{59}\text{Co}(\gamma, 6pxn)$ ,  $^{63,65}\text{Cu}(\gamma, 8pxn)$ 反応で得られた $^{43,48}\text{Sc}$ の相対収率と放出粒子数 $(x+y)$ との関係を求め、図示したとうりの結果を得た。鉄ターゲットは、 $^{56}\text{Fe}$ の濃縮同位体(99.9%)と天然の鉄とを照射したが、 $^{43,48}\text{Sc}$ の収率の差は両者に関してほとんどみられない。これは天然の $^{56}\text{Fe}$ の存在度が91.66%と多いためであろう。いづれの場合も $^{45}\text{Sc}$ に相当する位置に極大を有する曲線となり、Halpern<sup>1)</sup>らが320 MeV $\gamma$ 線で照射した銅-ヒ素領域の生成核の分布曲線と類似している。また、個々のスカンジウム核種の収率は、親核との原子番号差の増加と共に指数関数的に減少している。本照射エネルギー領域における光核反応の機構は粒子照射の場合について考えられているのと同様に Cascade-evaporation 過程を適用して考察することができよう。

重核領域における研究には、同じく250 MeV制動輻射で照射したランタン、セシウムターゲットからの生成核の収率の質量分布<sup>2)</sup>、250~900 MeV $\gamma$ 線による、 $^{127}\text{I}(\gamma, xn\gamma p)$ 反応生成物の断面積と放出粒子数との関係を検討したもの<sup>3)</sup>があるが、これらの研究では中性子不足核種の収率が高いことが指摘され、曲線の極大

に相当する核種は核エネルギー曲面の *stable line* から、かなり中性子不足側に移動している。銅-ヒ素領域でもこの傾向が指摘されているが<sup>1)</sup>、本研究のスカンジウム核種ではこのような移動はほとんど認められなかった。



○; <sup>55</sup>Mn, ○; Fe(天然), ●; <sup>56</sup>Fe(濃縮), △; <sup>59</sup>Co, □; <sup>63,65</sup>Cu

- 1) I. Halpern et al., Phys. Rev., 97 (1955) 1327
- 2) 岡好良也, 日化23年会講演予稿集II, p 651
- 3) G. G. Jonsson 私信にさる.

Mg, Al, Si の陽子照射により生ずる Al-26 の生成断面積の測定

古川路明\*, 熊澤公子\*, 田中重男\*\*, 坂本浩\*\*, 小村和久\*\*  
 (\* 名大理・\*\* 東大核研)

1. 目的  $^{26}\text{Al}$  ( $T_{1/2} = 7.4 \times 10^5$  年) は宇宙科学の研究のために重要な核種であつて、隕石、月試料中に検出され、また極地の氷、海底沉積物、珪岩などの中での検出が試みられている。これらの天然物中の  $^{26}\text{Al}$  の測定値を解析するためには生成核反応断面積の値が必要であるが、測定値は全く見当たらない。また第一励起準位が短寿命で、直接  $^{26}\text{Mg}$  に壊変するため、理論的に値を推定するのもかなりの困難が伴ふ。陽子照射によつて  $^{26}\text{Al}$  が生ずる時には比較的低いエネルギーの陽子 (10 - 100 MeV) が重要であることを考へて Mg, Al, Si の各ターゲットから  $^{26}\text{Al}$  が生成する反応の励起関数を測定した。同時に半減期の短い  $^{22}\text{Na}$  ( $T_{1/2} = 2.58$  年),  $^7\text{Be}$  ( $T_{1/2} = 53.6$  日) の生成核反応についても測定を行った。

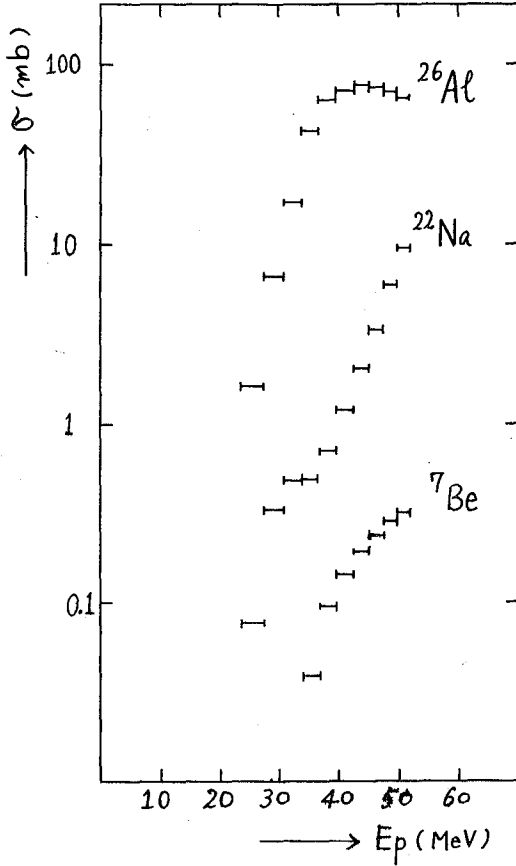
2. 方法 陽子照射は東大核研シンクロトロン ( $E_p = 52$  MeV) および理研サイクロトロン ( $E_p = 15$  MeV) からの陽子ビームを用いて行ない、ターゲットとして各々の金属の薄板とアルミニウム箔を重ね合せたものを使用した。各ターゲットに対する照射エネルギーは電程とエネルギーの関係を用いて計算した。入射粒子数はファラデー・カップに集めた電氣量をビーム・カレント・インテグレーターで測定して決定した。ターゲット中に生成した  $^{22}\text{Na}$  は化学分離前に  $\gamma$  線スペクトロメトリーによつて測定した。その後ターゲットは適当な酸に溶解し、陰イオン交換樹脂、陽イオン交換樹脂、塩酸中での塩化アルミニウムの沈殿法などによつて Al および Be を精製した。 $^{26}\text{Al}$  の測定は東大核研の鋳山微弱放射能測定孔に設置された  $\gamma$ - $\gamma$  同時計数装置で行ない、計数効率も電氣試験所の  $^{22}\text{Na}$  標準溶液を使用して決定した。 $^7\text{Be}$  は  $1\frac{3}{4} \phi \times 2''$  NaI 井戸型シンチレーターで測定し、Photopeak Efficiency は 0.21 とした。 $^{22}\text{Na}$  の生成断面積を求めるには断面積が既知の  $^{27}\text{Al} (p, \alpha n) ^{22}\text{Na}$  反応を monitor reaction として使用した。<sup>1)</sup>

3. 結果 断面積の計算に必要な核データは Table of Isotopes<sup>2)</sup> から得た。Si ターゲットに対する励起関数は第 1 表に示した。 $^7\text{Be}$ ,  $^{22}\text{Na}$  の生成断面積は Sheffey らの測定値<sup>3)</sup> とかなりよく一致している。Mg, Al ターゲットに対する測定はまだ終了してないが、 $^{26}\text{Al}$  の生成に対する励起関数を第 2 表に示した。これらの値は月試料、隕石、宇宙塵の中における  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{22}\text{Na}$  の生成量を計算するのに利用できる。



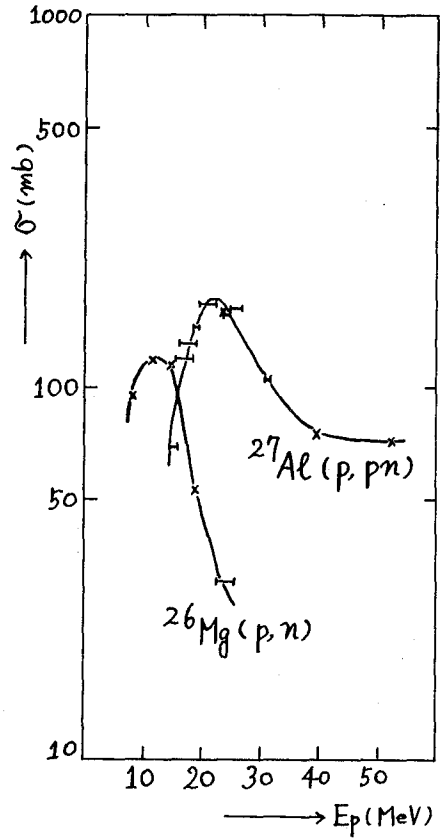
第1表

Si に対する 励起関数



第2表

Mg, Al からの  $^{26}\text{Al}$  の生成の  
励起関数



文献

- 1) M. Furukawa, S. Kume, M. Ogawa, Nuclear Physics 69 362 (1965)
- 2) C. M. Lederer, J. M. Hollander, I. Perlman. "Table of Isotopes" (John Wiley & Sons, 1967)
- 3) D. W. Sheffey, I. R. Williams, C. B. Fulmer, Phys. Rev. 172 1094 (1968)

"Silicate Spherules" 中の  $^{26}\text{Al}$  の測定都立大理・京大理<sup>†</sup> ○高木仁三郎・山越和雄<sup>†</sup>

〔緒言〕 海洋研白鳳丸ニユーギニア・ハワイ航海(KH-67-5)において、中部太平洋の海底(17°16.9'N, 176°18.2'W ~ 17°18.2'N, 176°21.2'W)からビーコムロー網により海底岩石、Mn-nodule等を採取した際、これらに付着して赤粘土が少量に採れた。この約100kgの海底泥をふるって200μm以上の粒子を集め、顕微鏡下で"Silicate Spherules" (magneticでない spherule) を一つ一つ分けとり、約2gを集めることができた。この"Silicate Spherules" は主として半径数十~数百マイクロンのだいたいに於いて球状の粒子で、化学的成分としては、地球の火成岩に似ているが、Mg, Ca, Tiの含有量は、火成岩や海底泥に比べてはるかに少ない。このようなSpherulesの起源が何かということは、今大きな関心を集めており、magnetic spherulesについては、多くの報告があるが、期待されているように宇宙起源であるかどうかの決定的な証拠はない。宇宙起源であることの一つの有力な決め手は宇宙線生成核種をこれらのSpherules 中に見出すことであるが、この研究では、Silicate Spherules が宇宙起源であった場合に最も期待される核種  $^{26}\text{Al}$  の検出・定量を試みた。

〔実験〕 先ず非破壊のまま試料のγ線測定をしたところ、主としてTh, Uおよびその崩壊生成物の放射能に由来するピークがみられたが、周囲の砂や、一般的海底泥の場合と明らかに異なるγ線スペクトルを示した。

次に試料2.1gを用いて化学処理し、アルミニウムを分離精製して62.3%の収率で $\text{Al}_2\text{O}_3$ を得、これの $^{26}\text{Al}$ 放射能を測定した。放射能測定には、微小微弱放射能測定孔中のγ-γ同時計数スペクトロメータを用い、2回独立の測定(合計時間約50分)を行った(測定法・化学処理の詳細は、既報の $^{26}\text{Al}$ の測定の場合とほぼ同様なので、ここでは省略する)。

〔結果と検討〕 放射能測定の結果を下の表に示す。

測定名	A	B
510keV領域の正味計数率	$(4.11 \pm 2.67) \times 10^{-3}$ cpm	$(2.97 \pm 1.76) \times 10^{-3}$ cpm
計数効率(%)	4.1	3.8
正味崩壊率( $\beta$ )	$(0.100 \pm 0.065)$ dpm	$(0.078 \pm 0.046)$ dpm
統計の重みをつけに平均	0.086 ± 0.038 dpm	

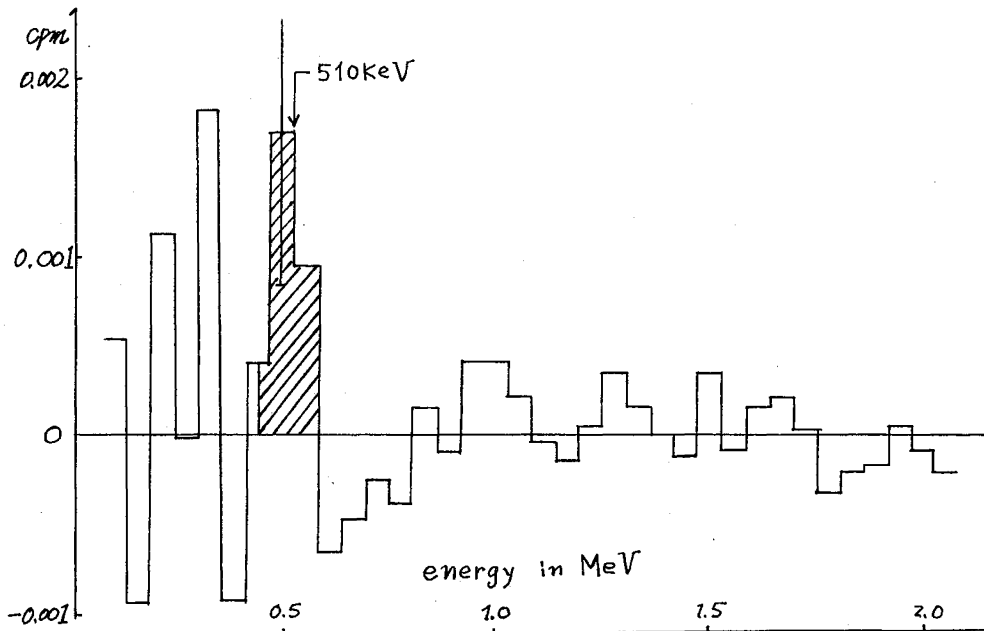
また A, B のバックグラウンドさしひきずみのスペクトルの荷重平均をとって得たスペクトルを下の図に示す。これらの結果からしてこの試料に $^{26}\text{Al}$ の放射能が含まれていることが予想される。放射能が微弱で統計精度の良くないことおよび試料の再精製による再測定を繰返していないことなどから結論を下すのは慎重にしなければならぬが、得られた 510 KeV 領域の計数を $^{26}\text{Al}$ の $\beta^+$ によるとすれば、A, B の平均より

$$0.005 \pm 0.002 \text{ }^{33}\text{ }^{26}\text{Al dpm / g spherule}$$

が得られる。

$^{26}\text{Al}$  は次のようなプロセスにより生成すると期待される。1) *cosmic dust* のような小粒子中では、太陽プロトンの低エネルギー核反応すなわち、 $^{28}\text{Si}(p, 2p)^{26}\text{Al}$ 、 $^{27}\text{Al}(p, pn)^{26}\text{Al}$ 、 $^{26}\text{Mg}(p, n)^{26}\text{Al}$  等によってできる。 $\alpha$  粒子反応の等号も考えられる。2) 隕石中の銀河宇宙線の高エネルギー反応 (spallation) による。

Silicate spherules の大きさ、形、組成からして、これが宇宙起源とすれば、D のプロセスが考えられる。田中によれば、その期待値は  $1 \sim 2 \text{ dpm/gr}$  であるが、太陽プロトンの flux、dust の組成、dust の軌道等の不確定要素が大きいからこれをたんに上の結果と比較することは難しい。しかし、Silicate Spherules の化学組成と微細構造等の検討からして、この試料の大部分は、地球上で生成したものであると考えられる。そしてその芯をなしたのが宇宙起源の Spherules であったという可能性が、こゝでの結果から考え得る。



# <sup>138</sup>La の壊変

1B-6

古川路明\*・夏目晴夫\*\*・田中重男\*\*\*  
(名大理\*・原研\*\*・東大核研)

1. 目的 天然に存在する奇奇核の1つである<sup>138</sup>Laの壊変についてはGlover & Watt<sup>1)</sup>およびTurchinets & Pringle<sup>2)</sup>の報告があり、その壊変型式は第1図の通りに決定されている。然し $\beta^-$ 壊変と軌道電子捕獲の分岐比(すなわち2つの $\gamma$ 線の強度比)については第1表に示したように著しい不一致がある。その原因はあまり明らかではないが、測定器系の性能があまり良くなかったことおよび測定試料中の放射性不純物(特に<sup>217</sup>Ac)の存在などであると考えられる。この研究では放射化学的純度の非常に高い試料を調製し、より良い測定器で測定して従来よりも精度の高い結果を得ることを目的とした。

2. 方法 市販の数種のランタンの化合物の $\beta$ 放射能を測定した結果、小島化学製の酸化ランタンがもっとも低い放射能を示すことを認め、この実験に用いることとした。La2O3として13.7 gr.をとり希塩酸溶液としてDowex 50-X8(200~400メッシュ)の28φ×1140 mmのカラムに吸着させ、0.5Mグイン酸塩溶液(pH=3.3)で溶離した。ランタンは溶離液の1.2 lから4.0 lの間に溶出されてきたが、その中から初めと終りの部分を除き、残りの溶液からシュウ酸塩としてランタンを回収した。得られた沈殿は焼いて酸化物に変え、塩酸に溶解し、アンモニア水を徐々に加えて少量の水酸化物を沈殿させた。ろ別後、ろ液から再びシュウ酸塩を沈殿させ、電気炉中で850°Cに加熱し、La2O3として9.4 g gr.を得た。 $\gamma$ 線の測定は東大核研の銘山微弱放射能測定孔に設置された3φ×3" NaIシンチレーション・スペクトロメーターで行ない、バックグラウンドの測定の際には特に精製したCeO2を使用した。1.43 MeV  $\gamma$ 線に対する計数効率 $\epsilon$ はKClを用いて決定された。0.79 MeV  $\gamma$ 線に対する計数効率 $\epsilon$ は<sup>54</sup>Mn標準線源によって決定する予定であるが、一応暫定的に以前の較正值を用いてデータの解析を行なった。

3. 結果 得られた $\gamma$ 線スペクトルの1例を第2図に示した。まだ測定器の較正が十分でないので最終的な値ではないが、このデータを解析して得られた半減期の値を第1表に示した。この研究で得られた値は従来文献値の中間の値となっているが、Glover & Wattの値により近いように考えられる。

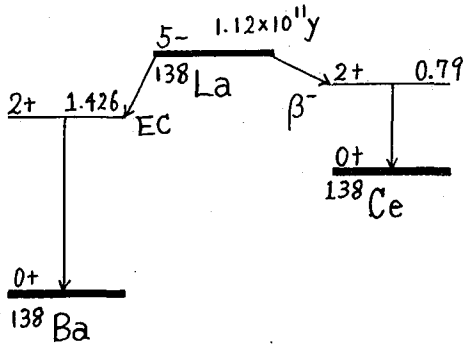
1) R. Glover, D. Watt, *Phil. Mag.* 2 49 (1957)

2) W. Turchinets, R. Pringle, *Phys. Rev.* 103 1000 (1956)

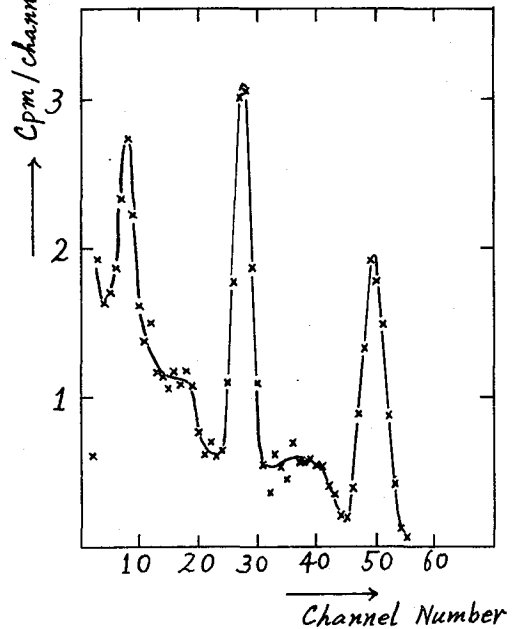
第1表  $^{138}\text{La}$  の半減期

	部分半減期		全半減期	$\beta^-/EC$
	$\beta^-$	EC		
Glover, Watt	$(4.1 \pm 0.7) \times 10^{11} \text{y}$	$(1.64 \pm 0.02) \times 10^{11} \text{y}$	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^{11} \text{y}$	0.47
Turchinets, Pringle	$(2.4 \pm 0.2) \times 10^{11} \text{y}$	$(2.1 \pm 0.1) \times 10^{11} \text{y}$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{11} \text{y}$	0.88
本実験値	$2.5 \times 10^{11} \text{y}$	$1.4 \times 10^{11} \text{y}$	$0.9 \times 10^{11} \text{y}$	0.56

第1図  $^{138}\text{La}$  の壊変図



第2図  $\text{La}$  試料の  $\gamma$  線スペクトル



# $^{74}\text{Ge}(d, p)$ 反応の核異性体生成断面積

1B-7

京大工研

西朋太<sup>○</sup> 藤原一郎 中原弘道 今西信嗣  
岡本弘信

1. 昨年度の放射化学討論会で $^{76}\text{Ge}(d, p)$  反応での核異性体生成断面積について報告した。 $^{76}\text{Ge}(d, p)$  反応の核異性体生成断面積の励起関数の実験結果は今までに行はれた $(d, p)$  反応での核異性体の生成断面積の励起関数の実験結果と比べて多少様相が異っていた、また一般にこれらの実験結果をよく再現するstripping機構でスピンを考慮した理論計算と比較しても、低いエネルギー範囲ではこの理論で説明出来ないような傾向を示した。

ところで $^{74}\text{Ge}(d, p)$  反応でも $^{75m}\text{Ge}(49s, \frac{7}{2}^+)$ ,  $^{75g}(83m, \frac{1}{2}^-)$  の核異性体が生成し、 $^{76}\text{Ge}(d, p)$  反応の場合とターゲット核、生成核について中性子数が2少くなっているのみで、核の構造は非常によく似ていると考えられる。但し中性子の結合エネルギーは $^{76}\text{Ge}$ では6.030 MeV,  $^{74}\text{Ge}$ では6.885 MeVであり $^{77m}\text{Ge}(\frac{1}{2}^-)$ ,  $^{77g}(\frac{7}{2}^+)$  と核異性体のスピンのエネルギー的に入れ換っている、しかしこれらの相異は核異性体の生成断面積を考える上では影響が小さいと思はれるので、 $^{74}\text{Ge}(d, p)$  反応での核異性体生成断面積は $^{76}\text{Ge}(d, p)$  反応の場合と同じ傾向の励起関数が得られるものと思はれる。果してそのようになっているかどうかということは $(d, p)$  反応での核異性体生成の機構を考えるのに興味あることと思はれるので $^{74}\text{Ge}(d, p)$  反応での核異性体の生成断面積を入射エネルギー約15 MeVまでもとめた。

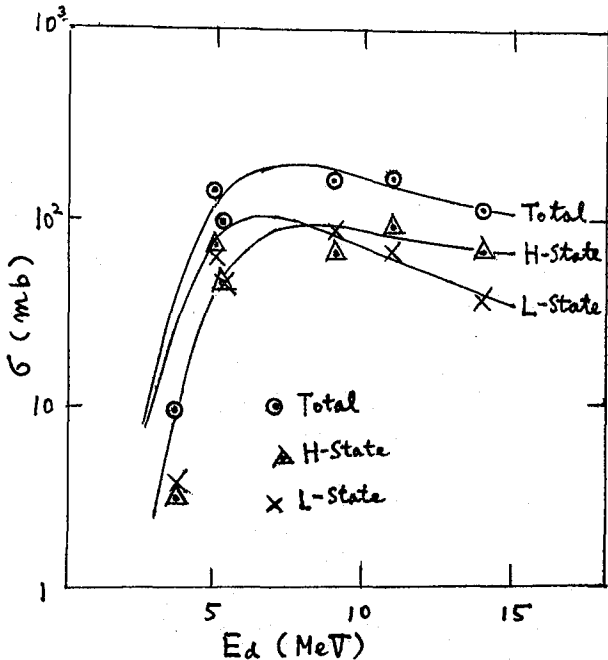
2. ターゲット ターゲットは濃縮同位元素 $^{74}\text{GeO}_2$  (94.80%) を水素還元し金属微粉末として、アセトンに懸濁しタンタル箔上に電気泳動で附着させたものを使用した。厚さは0.5~1.5 mg/cm<sup>2</sup> であった。

照射 京都大学化学研究所サイクロトロン及び大阪大学原子核研究施設サイクロトロンの重陽子線でスタック法で照射を行った。

測定 照射後ターゲットは直ちに8cc Ge(Li) 検出器で $^{75m}\text{Ge}$  の0.139 MeV,  $^{75g}\text{Ge}$  の0.265 MeVのγ線を測定し、CLS QプログラムのKDC-IIを使用してDecayを解析し、標準線源によって得られた計数効率とNuclear Data SheetsのDecay schemeに従って $^{75m}\text{Ge}$  と $^{75g}\text{Ge}$  の生成断面積をもとめた。その結果をFig. 1に示す。

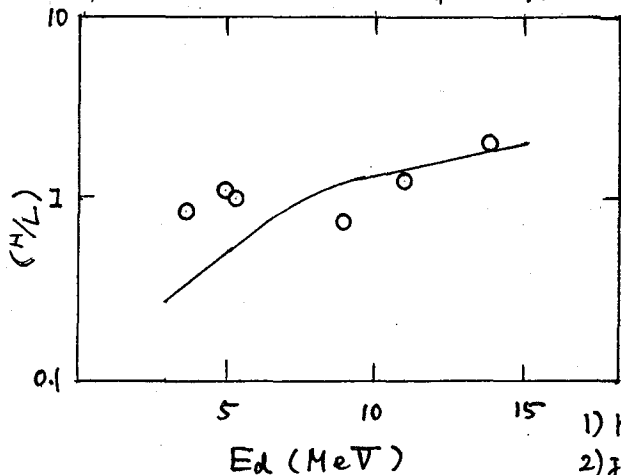
3. Fig. 1でわかるように入射エネルギー8 MeV までは高スピン状態と低スピン状態の生成断面積はほぼ等しく、8 MeV以上では高スピン状態の生成断面積が低スピン状態より大きくなる。これは前回の $^{76}\text{Ge}(d, p)$  反応での核異性

体生成断面積の励起関数と全く同じ傾向である。



オ 1 図

あるが、この場合は逆の傾向になっている。オ2図に高スピン状態と低スピン状態の生成比(%)を示す、(%)は入射エネルギーの増加とともに増大するのが普通で、岡村<sup>3)</sup>或いは Wolke 等<sup>2)</sup>の実験で得られた(d, p)反応の核異性体



オ 2 図

オ1図に音在等<sup>1)</sup>によって開発された改良 Peaslee 計算による(d, p)反応の全断面積の計算値と岡村<sup>3)</sup>によって開発された改良 Peaslee 理論に基づいてスピンを考慮した核異性体の生成断面積の理論計算の結果をも同時に示した。<sup>74</sup>Ge(d, p)反応の全断面積は<sup>76</sup>Ge(d, p)反応に比べてほぼ全体のエネルギー範囲で25%ほど小さく、そのため改良 Peaslee 計算で実験値とよく一致するのためのパラメータは $\xi_n = \xi_p = 1.0$ 、 $R = 2.2 \text{ fm}$ を採用した、これは<sup>76</sup>Geの場合 $R = 1.6 \text{ fm}$ であったのと比べるとかなり大きい値で原子番号が同じターゲットでは中性子数が減ればRが小さくなる傾向をとるのが普通である。

オ2図に高スピン状態と低スピン状態の生成比(%)を示す、(%)は入射エネルギーの増加とともに増大するのが普通で、岡村<sup>3)</sup>或いは Wolke 等<sup>2)</sup>の実験で得られた(d, p)反応の核異性体生成断面積はほとんどこの傾向を示し、岡村の計算はよくこの傾向を再現する。<sup>74</sup>Ge(d, p)、<sup>76</sup>Ge(d, p)の両反応とも理論計算で(%)=1となる8MeVまでづつと(%)=1で、それ以上のエネルギーでは(%)>1となって増加の傾向を示しこのエネルギー範囲では理論計算とよく一致する。

- 1) K. Otogai et al Nuclear Physics 81(1966)322
- 2) J.B. Natowitz and R.L. Wolke Phys. Rev. 155(1967)135
- 3) H. Okamura OJLNS 68-12(1968)

**$^{121}\text{Sb}$  の中性子捕獲による生成 $^{122}\text{Sb}$ の核異性体比**

(阪大理) 久米三四郎, ○岡村日出夫  
(京大原子炉) 岩田志郎, 海老沢徹, 河合武,  
橋本哲夫

はじめに 共鳴中性子捕獲によつて作られる複合核は単一スピンの状態であり、励起エネルギーも殆ど付加中性子結合エネルギーに等しい。しかも、この明確な単一、高励起エネルギー状態は $\gamma$ 線崩壊によつてのみ安定になる。もしこの状態を経て核異性体が生成するならば、その生成比を知ることによつて、 $\gamma$ 線崩壊の様子を検討することができる。

\*1表

ここでは実験設備の条件、参考となる核データの有無を考慮し、スピンの異つた共鳴状態が2つ測定できるものとして $^{121}\text{Sb}$ をターゲットに送んだ。その詳細は\*1表に示してある。

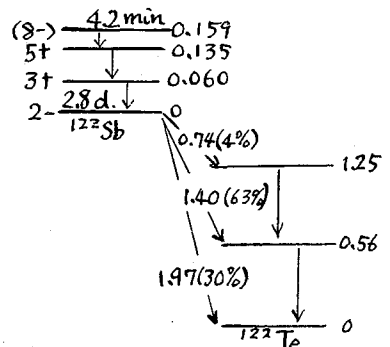
中性子共鳴状態		生成核の異性体	
中性子エネルギー	スピン	半減期	スピン
6.24 eV	3+	4.2 min	8-
15.5 eV	2+	2.8 d	2-

\*11回の放射化学討論会で予備的な実験について発表した。当時のモノクロメーターによつて分辯された中性子強度が6.2 eVで、 $7 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ と少く、そのために、共鳴捕獲にとまなう $^{122}\text{Sb}$ の核異性体生成断面積比が満足に測定できなかったが、その後京大原子炉の岡本教授の考案でモノクロメーターが改造され、それに京大原子炉の出力上昇と云うこともあつて、約50倍の中性子強度を得ることが可能になり、実験条件がはなはだしく改善されて、当初の目的を果すことができるようになった。

実験 単色中性子源としては京大原子炉に設置してある収斂型メカニカルモノクロメーター(6.2 eV 中性子  $6 \times 10^4 \text{ min}^{-1} \text{ MW}^{-1}$ )を使用した。熱中性子源としてはグラフアイト-サーマルカラムを用いた。また他者の実験値と比較したり、測定条件の検討をするために気送管による実験も行った。

モノクロメーターやグラフアイトサーマルカラムのターゲットとしては天然組成のアンチモンのインゴットを用い。気送管のためには金属粉末を使用した。

\*1図には $^{122}\text{Sb}$ の崩壊図式が示してある。4.2 minの異性体の測定は、ベリリウム窓のX線用NaI結晶を用い、2.8 dの基底状態については7.5 cm x 7.5 cmのNaI結晶を用いた。照射条件の相違にとまなつて、試料の形や大きさが異り、しかも4.2 minの核異性体のガンマ線が75



\*1図  $^{122}\text{Sb}$ の崩壊図式



**$^{121}\text{Sb}$  の中性子捕獲による生成 $^{122}\text{Sb}$ の核異性体比**

(阪大理) 久米三四郎, ○岡村日出夫  
(京大原子炉) 岩田志郎, 海老沢徹, 河合武,  
橋本哲夫

はじめに 共鳴中性子捕獲によつて作られる複合核は単一スピン状態であり、励起エネルギーも殆ど付加中性子結合エネルギーに等しい。しかも、この明確な単一、高励起エネルギー状態は $\gamma$ 線崩壊によつてのみ安定になる。もしこの状態を経て核異性体が生成するならば、その生成比を知ることによつて、 $\gamma$ 線崩壊の様子を検討することができる。

表1

ここでは実験設備の条件、参考となる核データの有無を考慮し、スピンの異つた共鳴状態が2つ測定できるものとして $^{121}\text{Sb}$ をターゲットに選んだ。その詳細は表1に示してある。

中性子共鳴状態		生成核の異性体	
中性子I値	スピン	半減期	スピン
6.24 eV	3+	4.2 min	8-
15.5 eV	2+	2.8 d	2-

表11回の放射化学討論会で予備的な実験について発表した。当時のモノクロメーターによつて分岐された中性子強度が6.2 eVで、 $7 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ と少く、そのために、共鳴捕獲にとまなう $^{122}\text{Sb}$ の核異性体生成断面積比が満足に測定できなかったが、その後京大原子炉の岡本教授の考案でモノクロメーターが改造され、それに京大原子炉の出力上昇と云うこともあつて、約50倍の中性子強度を得ることが可能になり、実験条件がはなはだしく改善されて、当初の目的を果たすことができるようになった。

**実験** 単色中性子源としては京大原子炉に設置してある収斂型メカニカルモノクロメーター(6.2 eV 中性子  $6 \times 10^4 \text{ min}^{-1} \text{ MW}^{-1}$ )を使用した。熱中性子源としてはグラフナイト-サーマルカラムを用いた。また他者の実験値と比較したり、測定条件の検討をするために気送管による実験も行った。

モノクロメーターやグラフナイト-サーマルカラムのターゲットとしては天然組成のアンチモンのインゴットを用い、気送管のためには金属粉末を使用した。

表1図には $^{122}\text{Sb}$ の崩壊図式が示してある。4.2 minの異性体の測定は、ベリリウム窓のX線用NaI結晶を用い、2.8 dの基底状態については7.5 cm x 7.5 cmのNaI結晶を用いた。照射条件の相違にとまなつて、試料の形や大きさが異なり、しかも4.2 minの核異性体のガンマ線が75

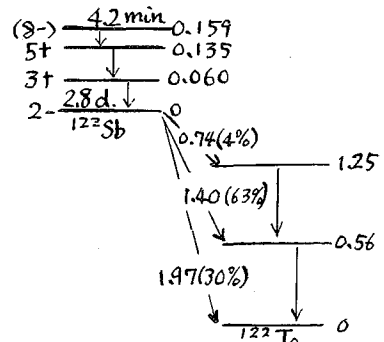


表1図  $^{122}\text{Sb}$ の崩壊図式

KeV, 60KeV と低エネルギーであるために、インゴットなどをターゲットとする場合は、自己吸収が問題となる。これらの問題を解決するために、 $^{60}\text{Co}$  や、気送管を用いた $^{125}\text{Sb}$ についての試料の形態をかえて測定を試みた結果を足がかりにする一方、文献による吸収係数値などを採用して、それぞれの測定試料についての計数効率を算出した。

オ2表 実験結果

照射装置	中性子 エネルギー	中性子強度	$\sigma_{22\text{min}}/\sigma_{2\text{std}}$
モノクロマター	6.2 eV	$5 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$	$(1.9 \pm 0.1) \times 10^{-2}$
	15.5 eV	"	$(2.2 \pm 0.5) \times 10^{-3}$
サーモコラム	熱中性子	$8 \times 10^7 \text{ sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-2}$
気送管	熱中性子	$4 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$(1.8 \pm 0.1) \times 10^{-2}$

実験結果 オ2表に今回求めた実験結果を示す。3+の共鳴状態からの核異性体生成比は、2+からのその約10倍である。熱中性子の核異性体生成比は3+の比

よりやや小であり、気送管での実験結果は3+の結果にほぼ等しい。またこの気送管での結果はKeischの結果、 $6.6 \times 10^{-2}$ に較べて小であるが、Gulyasらの結果 $(8.3 \pm 0.9) \times 10^{-3}$ よりは大きい。

計算との比較 (n,  $\gamma$ ) 反応の核異性体生成比の計算は、核異性体生成断面積比と云う物理量を最初に取りあげた、Huizenga 等によつて試みられたが、その後、計算方法も改良が加えられ、1967年の日本での核構造国際会議でSperberが発表した方法が最も新しい(こゝでは新旧計算法の優劣を論じないことにする)。

今回の方法はSperberの計算法に近い。今までは核異性体の生成比の計算と云えば、特に(n,  $\gamma$ )反応についてその核異性体生成比の結果だけを重視してそれだけで、エネルギー準位密度式のパラメーターを論じたり、また反応機構を論じる傾向があったが、これらのパラメーターは核異性体生成断面積比だけを単独に説明しても意味がなく、Groshov 等の $\gamma$ 線スペクトルの結果とも充分矛盾のないものでなければならぬ。今回の計算では核異性体生成比と、その比をもたらす $\gamma$ 線スペクトルとが表裏一体となつて求められるので、核異性体生成比のみによる近視眼的な誤ちをおかすことが避けられる。計算に用いたエネルギー準位密度式は

$$\rho(E, J) \propto \frac{2J+1}{(E+t)^2} \exp 2\sqrt{a}E \cdot \exp\left(-\frac{J(J+1)}{2I\tau}\right)$$

であり、 $t$ は核の熱力学的温度であり、 $\tau$ は核温度である。尚、 $\gamma$ 線の転移は $E \perp$ だけとして計算した。計算の結果 $\gamma$ 線スペクトルは上式の $Q$ によつてはなほ大きく変化するが、慣性 $\mathcal{J}$ によつてはあまり変化しないことが判つた。従つて $Q$ の値は $\gamma$ 線スペクトルから一義的に決められることになり、その結果 $Q$ は $\sim A/10$ が最も妥当である。また核異性体生成比は $Q$ が決まった段階では $\mathcal{J}$ によつて変化する。今回の実験結果より、 $\mathcal{J}/\mathcal{J}_0 = 1 \sim 2$ が妥当であると思われる。これ等の値に他の方法で求められた値に比べて異常ではなく、あえて大きな多重極転位の寄与を考慮する必要もなさそうである。

KeV, 60KeV と低エネルギーであるために、インゴットなどをターゲットとする場合は、自己吸収が問題となる。これらの問題を解決するために、 $^{60}\text{Co}$  や、気送管を用いた  $^{122}\text{Sb}$  についての試料の形態をかえて測定を試みた結果を足がかりにする一方、文献による吸収係数値などを採用して、それぞれの測定試料についての計数効率を算出した。

オ2表 実験結果

照射装置	中性子エネルギー	中性子強度	$\sigma_{22\text{min}}/\sigma_{22\text{sd}}$
モノクロメーター	6.2 eV	$5 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$	$(1.9 \pm 0.1) \times 10^{-2}$
	15.5 eV	"	$(2.2 \pm 0.5) \times 10^{-3}$
サマルカム	熱中性子	$8 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-2}$
気送管	熱速中性子	$4 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$(1.8 \pm 0.1) \times 10^{-2}$

実験結果 オ2表に今回求めた実験結果を示す。3+の共鳴状態からの核異性体生成比は、2+からのその約10倍である。熱中性子の核異性体生成比は3+の比

よりやや小であり、気送管での実験結果は3+の結果にほぼ等しい。またこの気送管での結果は Keisch の結果、 $6.6 \times 10^{-2}$  に較べて小であるが、Gulyas らの結果  $(8.3 \pm 0.9) \times 10^{-3}$  よりは大い。

計算との比較 (n,γ) 反応の核異性体生成比の計算は、核異性体生成断面積比と云う物理量を最初に取りあげた、Huizenga 等によつて試みられたが、その後、計算方法も改良が加えられ、1967年の日本での核構造国際会議で Sperber が発表する方法が最も新しい(こゝでは新旧計算法の優劣を論じないことにする)。今回の方法は Sperber の計算方法に近い。今までは核異性体の生成比の計算と云えば、特に (n,γ) 反応についてその核異性体生成比の結果だけを重視してそれだけで、エネルギー準位密度式のパラメーターを論じたり、また反応機構を論じる傾向があったが、これらのパラメーターは核異性体生成断面積比だけを単独に説明しても意味がなく、Groshev 等のγ線スペクトルの結果とも充分矛盾のないものでなければならぬ。今回の計算では核異性体生成比と、その比をもたらすγ線スペクトルとが表裏一体となつて求められるので、核異性体生成比のみによる近視眼的な誤ちをおかすことが避けられる。計算に用いたエネルギー準位密度式は

$$\rho(E, J) \propto \frac{2J+1}{(E+t)^2} \exp 2\sqrt{a}E \cdot \exp\left(-\frac{J(J+1)}{2\mathcal{I}T}\right)$$

であり、 $t$  は核の熱力学的温度であり、 $T$  は核温度である。尚、γ線の転移は  $E \pm 1$  だけとして計算した。計算の結果γ線スペクトルは上式の  $Q$  によつてはなほ大きく変化するが、慣性モーメントによつてはあまり変化しないことが判つた。従つて  $Q$  の値はγ線スペクトルから一義的に決められることになり、その結果  $Q$  は  $\sim A/10$  が最も妥当である。また核異性体生成比は  $Q$  が決まった段階では  $\mathcal{I}$  によつて変化する。今回の実験結果より、 $\mathcal{I}/\mathcal{I}_e = 1 \sim 2$  が妥当であると思われる。これ等の値は他の方法で求められた値に比べて異常ではなく、あえて大きな多重極転位の寄与を考慮する必要もなさそうである。

一と使う方法がある。本実験では精度は悪いが余儀なくする番目方法を使用した。中性子フィルターとしては 1mm 厚 Cd 及び 2mm 厚 Cd を用いた。実験の詳細な説明は昨年の放射化学討論会の講演要旨集に記したのでここでは省略する。実験結果を表一に示す。 $^{139}\text{Ba}$ ,  $^{129}\text{Sb}$ ,  $^{127}\text{Sb}$ ,  $^{117\text{m}}\text{Cd}$ ,  $^{117\text{s}}\text{Cd}$ ,  $^{115\text{g}}\text{Cd}$ ,  $^{113\text{g}}\text{Ag}$  及び  $^{140}\text{Ba}$  の収率変化を  $^{140}\text{Ba}$  の収率と之比として示した。表からわかるように中性子エネルギーで収率比は変動しているのは、質量収率曲線の谷底に当る  $^{115\text{g}}\text{Cd}$  と  $^{117\text{m}}\text{Cd}$  のみである。この変化と共鳴エネルギーでの peak-to-trough 比に還元する解析は現在なお進行中なので、その結果をここに記すことはできない。

(1) 西村 第13回放射化学討論会講演要旨集 P.62

表一  $^{241}\text{Am}$  中性子核分裂の peak-to-trough 比

	Reactor Neutron	1mm Cd と 巻いたとき	2mm Cd と 巻いたとき	Thermal Neutron
$^{140}\text{Ba} / ^{139}\text{Ba}$	$0.72 \pm 0.06$	$0.70 \pm 0.04$	$0.71 \pm 0.04$	$0.65 \pm 0.02$
$^{140}\text{Ba} / ^{113\text{g}}\text{Ag}$	$13.5 \pm 4.3$	$11.8 \pm 1.4$	$11.0 \pm 2.1$	$11.6 \pm 0.04$
$^{140}\text{Ba} / ^{111}\text{Ag}$	$5.0 \pm 0.2$	$4.6 \pm 0.3$	$4.4 \pm 1.0$	$4.7 \pm 0.1$
$^{140}\text{Ba} / ^{115\text{g}}\text{Cd}$	$65 \pm 3$	$40 \pm 2$	$41 \pm 2$	$75 \pm 8$
$^{140}\text{Ba} / ^{117\text{m}}\text{Cd}$	$448 \pm 25$	$253 \pm 61$	$167 \pm 19$	$647 \pm 108$
$^{140}\text{Ba} / ^{117\text{s}}\text{Cd}$	$394 \pm 21$	$245 \pm 18$	$147 \pm 24$	$361 \pm 79$
$^{140}\text{Ba} / ^{127}\text{Sb}$	—	$11.2 \pm 0.6$	$10.4 \pm 0.6$	$8.5 \pm 0.4$
$^{140}\text{Ba} / ^{129}\text{Sb}$	—	$5.4 \pm 0.3$	$5.1 \pm 0.2$	$4.3 \pm 0.2$

原研 馬場 宏

緒言 演者は先に、殻構造をとり入れた連続帯近似を用いて核準位密度を求め、良好な結果を得た。<sup>1)</sup> 一方、フェルミ粒子準位構造の非連続性が低励起状態で重要になることが、Bloch によって指摘された。<sup>2)</sup> Rosengweig はこの非連続性に留意して準位密度式を導き、いわゆる Rosengweig effect<sup>3)</sup> の効果を示した。<sup>3)</sup> しかし、Rosengweig の近似は励起エネルギーが無限大になる時に正しくなる性質をもっているが、この効果は本来低エネルギー領域で重要となるべきものである。演者はこの点に着目して、充分低い励起エネルギーで成り立つ近似を用いて準位密度を求めることを得た。

理論 今、核の準位構造が、等間隔(間隔  $d$ ) に位置する縮退度が等しく  $g$  である準位から成っているとする。即ち  $n$  番目の準位が  $\epsilon_n = (n-1)d$  で与えられているとする。

Bloch の方法に従って、一粒子系の Grand Partition Function を求め、それから準位密度を導くと、励起エネルギー  $U$  におけるスピン  $j$  をもつ準位の密度は、

$$\rho(U, j) = \frac{(2j+1)\rho(U)}{2\sqrt{2\pi}\sigma^3} \exp\left\{-\frac{j(j+1)}{2\sigma^2}\right\} \quad (1)$$

で与えられることが見出された。

ただし、spin cutoff parameter  $\sigma$  は、非縮退系の等間隔モデル近似における値  $\sigma_0$  を媒介として

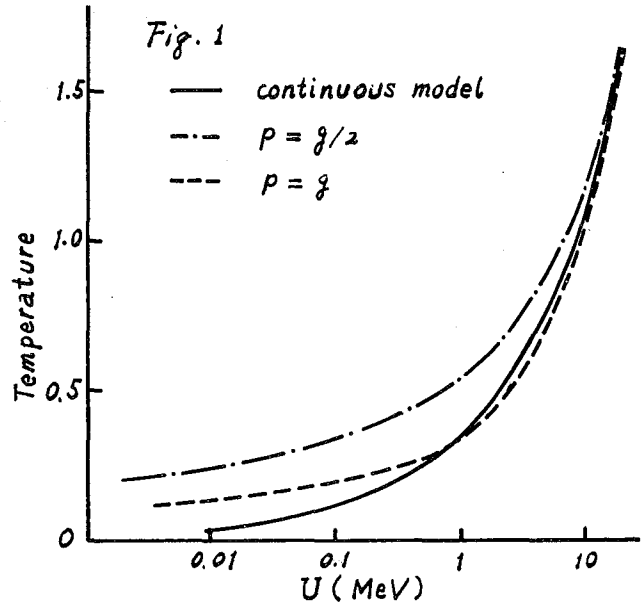
$$\sigma^2 = \sigma_0^2 Q \quad (2)$$

で与えられる。ここで  $Q$  は基底状態において最外殻に対する占有数  $p$  と熱力学的温度  $t$  を用いて定義される；

$$Q = \frac{p(g-p)d}{g^2 t} + \Theta \quad (3)$$

ここで  $\Theta$  は  $t \rightarrow 0$  で急速に 0 に近づき、 $t \rightarrow \infty$  で 1 に漸近するある関数である。

さらに  $\rho(U)$  は全準位密度を与



え、次式で定義される。

$$\rho(U) = \frac{g!}{p!(g-p)!} \cdot \frac{\exp 2\sqrt{aU}}{\sqrt{4\beta U}} \quad (4)$$

この場合の準位密度定数  $a$  は、連続帯モデルの準位密度定数  $a_0$  を用い、

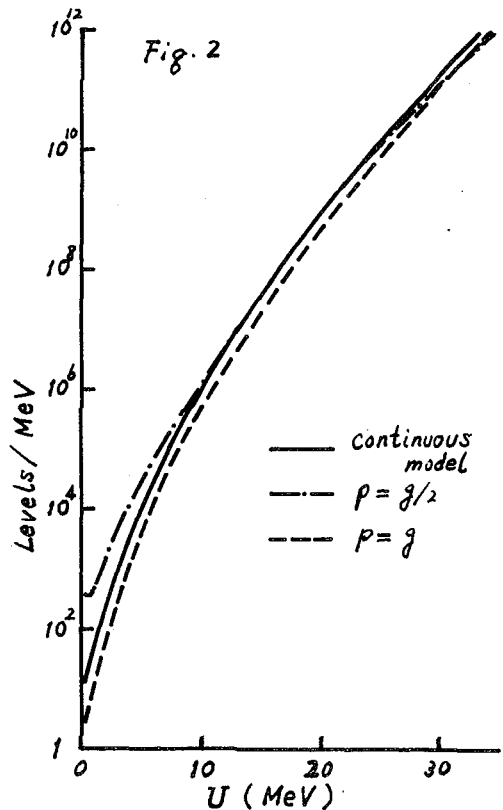
$$a = a_0 (S_1 + S_2)^2 / 4S_2 \quad (5)$$

と与えられる。ここで、 $S_1$  と  $S_2$  は前述の  $Q$  とよく似た関数である。

結果 非連続性の効果はまず系の温度に認められる。Fig. 1 に励起エネルギーと熱力学的温度との関係を示す。連続帯モデルに比べて、非連続帯モデルでは低励起エネルギー領域ではより高い温度になっている。 $p = g/2$  なる系においては高い励起エネルギー領域でもこのまゝの関係が続くが、 $p = g$  なる系においては  $U \approx 1 \text{ MeV}$  でこの関係が逆転し、これより高エネルギー側では連続帯モデルの場合より低温になるという現象を示す。このことは、次に触れる準位密度についての傾向と考へ合わせると、フェルミ粒子を上位の状態に押し上げる押し上げ易さを現わしていると考えられる。非連続帯の準位密度を与える(1)式は、形式的には連続帯モデルの与える準位密度に、 $p$  個の粒子を  $g$  個の状態に振り分ける組み合わせの数を乗じたものになっている。Fig. 2 を見ると、低エネルギー領域では、 $p = g/2$  の系では連続帯モデルに比べて、大きい密度をもっているが、エネルギーが増加するにつれて前者に近づき、ついに一致する。これに対して、 $p = g$  の系では、準位密度が連続帯モデルのそれよりむしろ低い。これは、低エネルギー側ではフェルミ粒子が最外殻の中に凍結され、高エネルギー側では、最外殻を破るのに余分のエネルギーを消費するからであると考えられる。

この非連続帯モデルを変形によって縮退が外れた系に拡張することによって、変形核の準位密度を取扱うことが可能である。変形核の準位密度についても検討を加える。

- 1) 馬場宏, 日本化学会年報 21 年 (1968).
- 2) C. Bloch, Phys. Rev. 93, 1094 (1954).
- 3) P. B. Kahn and N. Rosenzweig, Phys. Rev. 187, 1193 (1969).



Single-particle level density. に対する  
shell effect と変形の考慮.

(京大工研) 西 朋太 中原弘道・岡本弘信

総論 準位密度の取扱いは多くの人々によって、実験的及び理論的の研究がなされていす。理論的考察の方向には、大きくわけて励起エネルギーの大小による準位密度の変化と shell 効果の影響及び核の変形の考慮の三つが考えられる。ここでは shell の概念の生じないフェルミガス模型に基づく単一粒子準位がある程度 bunching しているとみなして shell 効果の導入をほめた。なお bunching の程度が核の変形パラメーター  $\theta$  の関数  $b(1-2\theta^2)e^{-\theta^2}$  なる形を導入して変形核の領域での準位密度の挙動を調べた。

方法 単一粒子間隔  $d$  はフェルミガス模型による項  $d_f$  と shell 効果を考慮した項  $\Delta d$  との和とみなした。即ち

$$d = d_f + \Delta d \quad (1)$$

$$\text{となり、} \Delta d_n = (t_n' - t_{n-1}') - (t_n - t_{n-1}) \quad (2)$$

で与えられ、 $t_n, t_{n-1}$  は  $n, n-1$  番目の準位エネルギーを表わし、 $t_n', t_{n-1}'$  は準位が bunching している時のエネルギーをあらわす。

Newton の方法によると、 $N\alpha$  の粒子系においてフェルミ表面での平均準位密度は

$$\Delta d_n = \frac{\sum_{n=1}^N w(n) [(t_n' - t_{n-1}') - (t_n - t_{n-1})]}{\sum_{n=1}^N w(n)} + \frac{\sum_{n=1}^N w(n) [(t_n' - t_{n-1}') - (t_n - t_{n-1})]}{\sum_{n=1}^N w(n)} \quad (3)$$

であらわされる。ここで

$$w(n) = \ln [1 + (\exp |t_n - t_f|) / T] \quad (4)$$

$$U = aT^2 - T \quad (5)$$

$w(n)$  はフェルミ表面より上下の準位が寄与する割合を与える荷重関数であり、 $T$  は熱力学的温度、 $a$  は核準位密度パラメーターである。問題となるのは準位が bunching している状態の時の準位エネルギーであるが Myers & Swiatecki<sup>2)</sup> に従って、bunching の程度を示すパラメーター  $b$  を用いて、準位間隔は次のように表わされる。

$$t_n' - t_{n-1}' = (1-b)(t_n - t_{n-1}) \quad (6)$$

$$t_n' = (1-b) \frac{t_N}{N^{2/3}} n^{2/3} + b f_i \frac{t_N}{N^{2/3}} \quad (7)$$

$$f_i = \frac{\int_{M_{i-1}}^{M_i} n^{2/3} dn}{\int_{M_{i-1}}^{M_i} dn} = \frac{3}{5} \frac{M_i^{5/3} - M_{i-1}^{5/3}}{M_i - M_{i-1}} \quad \text{for } M_{i-1} < n < M_i \quad (8)$$

ここで  $g_i$  は階段状の間数で魔法数  $M_i$  (2, 8, 20 (or 14), 28, 50, 82, 126, 184) の間数であり、shell 効果の影響はここにあらわされる。従って

$$(t_n - t_{n-1}) - (t_n - t_{n-1}) = -b \frac{t_N}{N^{2/3}} [n^{2/3} - (n-1)^{2/3}] + \frac{t_N}{N^{2/3}} b [g_i - g_{i-1} \delta_{n, M_i}] \quad (9)$$

但し

$$t_N = \frac{t_f}{(\frac{1}{2}A)^{2/3}} N^{2/3} \quad (10)$$

なおフェルミガス模型に基づく準位間隔  $d_f$  はフェルミエネルギー  $t_f$  と次の式で関係づけられる:

$$d_f^N = \frac{2}{3} \frac{t_f}{(\frac{1}{2}A)^{2/3}} N^{-1/3} \quad (11)$$

以上の方法によって、中性子・陽子に対する準位間隔  $d_N, d_Z$  をそれぞれ求めた。これそれぞれの逆数の和が求められるべき核の単一粒子準位密度  $g$  であるので

$$g = g_N + g_Z = \frac{1}{d_N} + \frac{1}{d_Z} \quad (12)$$

により  $g$  を求めた。なお実験結果と比較検討するために、関係式

$$a = \pi^2 g / 6 \quad (13)$$

によって準位密度パラメータを求めた。

以上が shell 効果を考慮した場合の取扱いであるが、核の変形を考慮した時の取扱いは、変形パラメータ  $\theta$  ( $=\alpha/\alpha_0$ ) に対して *bunching* の程度が

$$b_{def} = b (1 - 2\theta^2) e^{-\theta^2} \quad (14)$$

の間数に依って変化すると考える。式 (6) (7) (9) の  $b$  の代わりに  $b_{def}$  を代入して準位密度を求めた。

結果と考察  $b t_f = 5.8 \text{ MeV}$  (ref. 2 では  $C$  として与えられている)  $t_f = 34 \text{ MeV}$  の値を用いて計算した準位密度パラメータ  $a$  を質量数  $A$  に対してプロットしたのが第一図である。この際実験値と一致するように式 (11) の右辺にファクター 0.615 を掛けている。実験値は Gilbert & Cameron 及び Baba & Baba (3) による解析結果で、中性子結合エネルギー (8 MeV 前後) にまで励起されている核に対する値である。実線は  $\theta = 0$  に対する計算値である。

図から明らかなるように  $Z=20, 28, 50, 82$  及び  $N=50, 82, (126)$  の shell の影響が顕著にあらわれている。唯  $Z=50$  に対する  $a$  の実験値との不一致が目立つ。よく知られているように希土類・アクチノイド元素の領域では基底状態に変形しており、この変形の度合を Myers & Swiatecki の質量公式より求めその変形での  $a$  を同じく第一図に一実鎖線を示す。この変形核の領域で実験値が示す落ち込みの様子は再現できたが絶対値は一致していない。



第二図に、*bunching* している状態の準位エネルギーを变形パラメータ  $\theta$  に対してプロットした。縦軸のエネルギー単位は  $t_f N^{-2/3}$  MeV である。shell の部分のみを主に記したが、この図から  $\theta=0$  での *bunching* の様子がよくわかる。上に述べた変形核は大体  $\theta=0.9$  前後に対応し、核の変形のために shell と shell との間隔が大きくなっている。即ち密度がかなり小さくなり実験値との不一致をきたしたと考えられる。従って  $t_f, \alpha$  の値の検討をなすならば更に精密な結果が期待できる。

なお式 (4)(5) を通じて単一粒子準位密度に対する励起エネルギーの影響の検討なども興味深いことであろう。

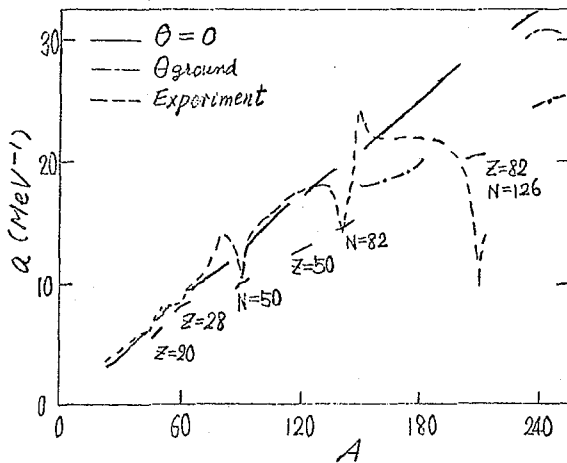


Fig. 1 Level Density Parameter

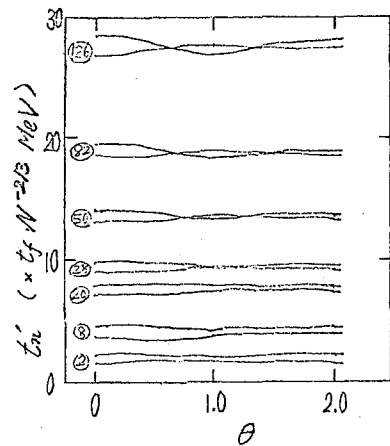


Fig. 2 Level Diagram

### 参考文献

- (1) T. D. Newton, *Can. J. Phys.* 34 804 (1956)
- (2) W. D. Myers & W. J. Swiatecki, *Nucl. Phys.* 81 1 (1966)
- (3) A. Gilbert & A. G. W. Cameron, *Can. J. Phys.* 43 1446 (1965); H. Baba & S. Baba, private communication



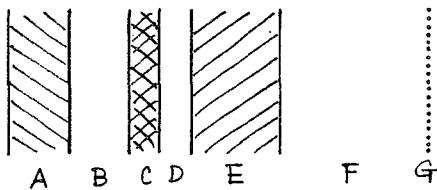
## 有機性薄膜に対するα線の作用

1B-12

理研 ○ 荒谷美智・斎藤信房

**緒言** 固体中におかれたα放射体からはi)反跳原子, ii)α粒子の二種類の原子的粒子が放出される。このことがα壊変の諸効果を, 他の, 電子や電磁波を放出する壊変とくらべて, きわめて特徴あるものにしていられると考えられる。金属中におかれたα放射体ではある特定の条件下でi)がどのような荷電状態にあるか, またii)は周囲の金属にどのような作用をするかについて, 新しいタイプのイオン源による質量分析的研究をおこなひ, すでに報告した。本研究は同様の方法を有機性固体に適用した最初の例で, 有機性固体(薄膜)に対するα粒子の作用についてとくに固体内イオン化に関する知見を得るためにおこなったものである。

**方法** 固体表面にα放射体( $^{241}\text{Am}$ )をつけ, Pd蒸着膜でおおったものをα線源として用いた。放射能は $\sim 10\mu\text{Ci}$ , 蒸着膜の厚さは $3\mu$ である。この厚さは $^{241}\text{Am}$ からの反跳 $^{237}\text{Np}$ イオンや, 関連する二次的粒子の影響を完全にとりのぞくのに十分な厚さである。このようなα線源の上に試料を薄膜のかたちで塗着させたものをイオン源として用い質量分析をおこなった。試料薄膜の厚さは, α粒子の残存程と同程度にすることをこのイオン源の特徴で, 有機物ではいずれも $\sim 10\mu$ である。この薄膜中でα粒子飛程末端部に生じるイオンはただちに加速電場により周囲固体よりひきはなされて真空中を $10\text{mm}$ 進むあいだに $5000$ ボルトまたは $4500$ ボルトに加速され, 偏向半径 $20\text{cm}$ の磁場で分析され, 16段箱型二次電子増倍管によりパルス計数される。真空度はイオン源, 分析管および二次電子増倍管を通して $10^{-6} \sim 10^{-7}$  Torrであり, 加速中および輸送中にイオンの初期の荷電状態は, 電荷交換などの二次的効果でみだされることなく観測されることが別の実験で明らかにされている。分析された加速イオンは二次電子増倍管に入射するときその負



A: 高圧電極 B: 支持板 C: α放射体 D: 蒸着膜 E: 試料固体薄膜  
F: 真空 $\sim 10^{-7}$  Torr G: フース電極

図1. イオン源

の印加電圧によりさらに $4000$ ボルトまで加速されて初段電極を衝撃し, 16段の約 $10^7$ に増幅されたパルスとして前置増幅器ローノイズ増幅器, スケイラーをへて, デジタルプリンターで記録される。走査方式は, マグネット電流の連続的増大による磁場走査方式である。イオン源の出射スリットと, 二次電子増倍管の入射スリットは可変にしてあるが, 本研究ではいずれも $4\text{mm}$ に設定して測定した。

結果と考察 試料として用いたニトロセルロース薄膜の組成は、ニトロセルロース70%と、可塑剤としてシヨウノウ30%をふくんでいる。ニトロセルロースのエステル化度は11.1%と、ジエステルに相当する。試料の重量組成を表1の第1列と第2列に示した。第3列は重量組成の計算値、第4列は第3列の値から求めた原子組成である。このようにニトロセルロース薄膜をイオン源として顕着に検

表1. 試料の組成

	NC 1	NC 2	C. V.	Atomic %
H	4.53	4.68	4.49	39.63
C	38.59	38.91	38.92	28.60
N	8.51	8.80	8.55	5.37
O	48.37	47.61	48.04	26.40
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

出されたイオン種はまず、M/e 1, M/e 12, M/e 14, M/e 16のイオンで、これらは $^1\text{H}^+$ ,  $^{12}\text{C}^+$ ,  $^{14}\text{N}^+$ ,  $^{16}\text{O}^+$ のよう単原子の単荷電イオンであると考えられる。M/e 13, M/e 15, M/e 17, M/e 29, M/e 46にもはつきりしたピークがみとめられたが、これらは $\text{CH}^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,

$\text{NO}_2^+$ のよう多原子からなる単荷電イオンであるとされる。さらにM/e 6, M/e 7, M/e 8にも小さいピークが見出され、これらは $^{12}\text{C}^{2+}$ ,  $^{14}\text{N}^{2+}$ ,  $^{16}\text{O}^{2+}$ のよう単原子の二荷電イオンであるとされる。また、興味ある結果としてM/e 23にもピークがみとめられるが、これは $\text{NO}_2^{2+}$ の多原子からなる二荷電イオンであるとされる。表2は検出されたイオン種のうち最も多く見出される単原子単荷電イオンについての相対量である。 $\text{H}^+ > \text{C}^+ > \text{O}^+ > \text{N}^+$ という強度の順序は原子組成の順序 $\text{H} > \text{C} > \text{O} > \text{N}$ に対応しており、 $\text{C}^+ \approx \text{O}^+$ と $\text{C} \approx \text{O}$ も共通しているが、i)  $\text{H}^+$ が異常に多い(約10倍), ii)  $\text{N}^+$ がやや多い(約2倍)ことが二つ重なっている点がある。この二つはいわゆる“トラップ”の形成のせいである。潜像あるいは原トラップの生成過程で水素原子と窒素原子が何らかの重要な役割を演じている二

表2. イオンの存在比

	Ionic %	
	I	II
$\text{H}^+$	85.20	86.57
$\text{C}^+$	6.50	6.03
$\text{N}^+$	2.80	2.85
$\text{O}^+$	5.50	4.55
Total	100.00	100.00

点を示すものと考えられる。一方、多原子単荷電イオンは単原子単荷電イオンと比較できる程度に存在しており、一般に二荷電イオンはすくなく、単荷電イオンの約20分の1である。これらのイオンは、いづれもニトロセルロース薄膜中で $\alpha$ 粒子の作用により、その飛程末端部に生じたイオンのうち加速電圧によって“たぐちに”引き出されたものである。これらのイオンの生成は、たとえば上述の特定の原子の役割など、原トラップあるいは潜像の生成過程における固体内イオン化の詳細について実験的検証をあたえるものと考えられる。

チャージスペクトロメーターのソースボリューム  
内におけるイオン軌跡

(阪大・工) 品川 睦明 ○西沢 嘉寿成  
成定 薫 寺松 英紀

チャージスペクトロメーターでは放射性気体がソースボリューム中に導入されそこで放射壊変して、その娘原子がイオン化する。その壊変生成物であるイオンの電荷数あるいはまたイオン種を電磁場で分析する。ソースボリューム内では分子-電子、イオン-分子、イオン-電子などの衝突をさけなければならないから相当高真空であることが要求される。従って放射性気体分子の密度も相当低くなる。この条件下で計測可能なイオン流を得ると同時に十分な分解能が必要である。イオン検出器として100%の効率をもつものを使用したとしても、ソースボリュームから引き出されるイオン流は十分な強度が必要であるだけでなく、そのピークのFWHMが小さいことが必要である。

この研究の対象となったチャージスペクトロメーターのソースボリュームを図1に示した。このソースボリュームのガイドリングに囲まれた電場中でイオンが収集されるが、その収集効率は各イオンに対して必ずしも一定ではなく、その荷電数に比例することをさきに確認した。たとえば $^{85}\text{Kr} \rightarrow ^{85}\text{Rb}$ で由来するルビジウムイオンは、2価のものが1価のものより4.4倍の収集効率であることが認められた。<sup>1)</sup>

ソースボリューム内におけるイオンの軌跡を追跡することにより、電場によるイオンの収集効率とソースボリュームから引き出されるイオンビームのピーク形が推測できる。電気伝導性のシート上に電導性塗料でガイドリングと加速グリッドを二次元的に模写し、その上に等電位線を描くことによりイオン軌跡が決定できる。ここをソースボリュームを電導シート上に模倣する場合の電氣的諸量の対応を表1に示した。

ガイドリングについては最先端のものが最も大きい効果を与えるから、主に最先端ガイドリング及び加速グリッドについて、その形状、相互位置、それに加える電圧などに種々のものを想定し検討を加えた。図2はこの中で比較的良好的な収集効率を与えると考えられるものについて、実際のソースボリュームとして試作したのから得たソースボリューム内における残留ガスの分析例を示す。

なお核反応による娘原子の反跳エネルギーが収集効率及びピーク形に与える影響については検討中である。

参考文献 1) K. Nishizawa, K. Narisada, H. Teramatsu and M. Shinagawa, 質量分析 (投稿中)

表1 ソースボリュームと電導シートとの対応

ソースボリューム	電導シート
電位	電位
電場強度	電場強度
電束密度	電流密度
誘電率	電導度

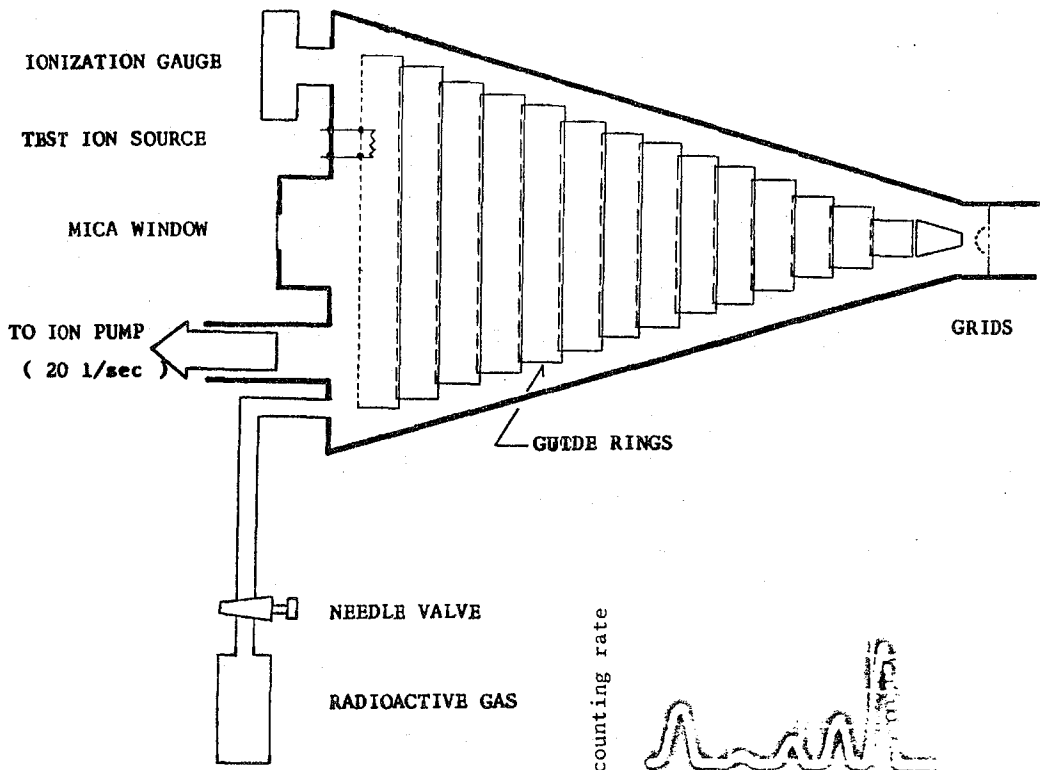


Fig. 1 Schematic view of the source-volume

Fig. 2 Mass spectrorum of residual gas

$^{133}\text{Xe} \rightarrow ^{133}\text{Cs}$  に伴う荷電分布の測定

(阪大・工)

品川 睦明  
成定 薫西沢 嘉寿成  
○寺松 英紀

$^{133}\text{Xe}$  は半減期 5.27 d のベータ放射体で、その壊変の際ガンマ線を放出するが、その 65% は内部転換する。ベータ壊変の際核電荷の変化による“レクトロンシェークオフ”のため、分子は主に最外殻の電子を放出することによりイオン化する。一般にベータ壊変の結果、そのチャージスペクトルは 1 価が最大であり、多価になるにつれて急激に減少する。一方内部転換は主として内殻において起り、その結果連鎖的なオージェ効果を引き起こす。この場合そのチャージスペクトルは多価に極大を持つものとなる。 $^{133}\text{Xe} \rightarrow ^{133}\text{Cs}$  はベータ及びガンマ（内部転換）壊変であるから、そのチャージスペクトルは両者の複合したものであることが期待される。 $^{133}\text{Xe} \rightarrow ^{133}\text{Cs}$  による  $^{133}\text{Cs}$  の電荷分布は A. H. Snell と F. Pleasanton により非常に細密な測定値が得られており<sup>(1)</sup>、再検討の必要はないとも考えられるが、より簡単な電荷分布測定法の開発とあわせて現有チャージスペクトロメータの性能を検討しその特性を調べるためにこの研究がなされた。図 1 にこの研究に用いたチャージスペクトロメータを示す。この装置は我々がすでに発表したものとほぼ同型であるが、 $^{133}\text{Cs}$  電荷分布の測定に適するように、3 の点で改良が加えられた。限られた比放射能の  $^{133}\text{Xe}$  を試料に供する場合、一般にイオン流強度と装置の分解能は両立し難い。 $^{133}\text{Xe}$  は比較的比放射能の高いものを得ることが出来るから、イオン流強度をある程度犠牲にして分解能をあげる努力がなされた。すなわちイオン射出口にスリットが設けられ、相当細いイオン流としてソースボリュームからイオンが射出された。またガイドリング及び加速グリッドにかかる電圧は、ソースボリューム内のイオン軌跡を参考にして決定されたものである。

$^{133}\text{Xe}$  は Amersham から購入されたもので、比放射能は約 10  $\mu\text{Ci}/\text{cc}$  (S.T.P) で、 $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{125}\text{Xe}$ ,  $^{131}\text{Xe}$  などの不純物を微量含むが、その放射化学的純度は 99% 以上とされているものであった。

測定法を簡潔にするため、加速電圧を一定とし、磁場掃引法によりチャージスペクトロメータが操作された。一定電場のもとでイオンを収集加速する場合、各電荷のイオンに対して集束効率が異なる。すなわちチャージディスクリミネーションがおこる。従って、この実測値は集束効率の補正を施される必要がある。これに対する補正係数は  $^{133}\text{Xe}$  の電荷分布を現チャージスペクトロメータで筆者らにより測定されており<sup>(2)</sup>、この係数を用いて実測値が修正された。

- 参考文献 (1) A.H. Snell and F. Pleasanton  
Phys. Rev., 111, 1338 (1958)
- (2) K. Nishigawa, K. Narisada and M. Shinagawa  
質量分析, 17, 854 (1969)
- (3) K. Nishigawa, K. Narisada, H. Teramatsu  
and M. Shinagawa  
質量分析 (投稿中)

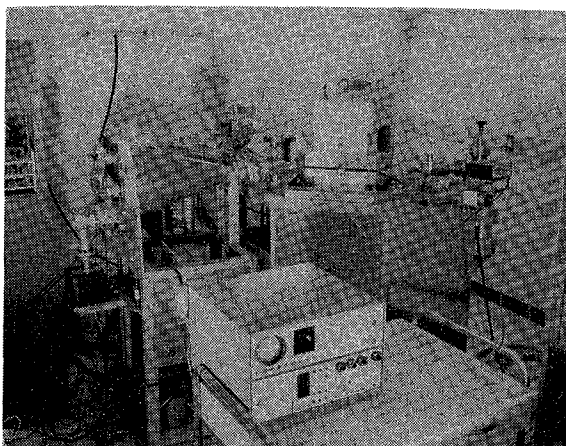


図 1



東北大・理 ○平賀正之 長谷敏夫 滝田祐二  
 吉原賢二 塩川孝信

昨年の放射化学討論会では製作、設置当時のチャージ・スペクトロメーター（TOHOKU CS）の性能について報告した。その後当研究室における実際の研究目的に合わせて、装置の性能の一層の改良のため種々の検討をおこなった。

ソース・ポリウムの性能の良否はチャージ・スペクトロメーター全体の性能を大きく左右するものであるが、この点を詳細に検討した報告は少ない。われわれはソース・ポリウムの20段のガイド・リングにかける電位勾配、ソース・ポリウムの電位差の全体の電位差に対する割合、ソース・ポリウム出口付近の電位のイオン収集効率に対する影響などを検討した。

ソース・ポリウム内部の20段のガイド・リングにかける電位勾配をFig. 1の様に変わった場合、全体のイオン収集効率にどのような影響をおよぼすかを調べた。結果はTable 1 のようになる。直線的な勾配よりも、上に凸であるような勾配の方が収集効率はずっと良いことがわかる。直線的な勾配よりも、下に凸であるような勾配では収集効率は悪い。これはソース・ポリウムの特長として当然のことと考えられる。

従来ソース・ポリウムの入口と出口の電位差はイオン軌道全行程の電位差の4%とおくのが普通であり、WexlerやCarlsonはこれらを採用している。しかし、この点は新しい装置では再検討の余地がある。われわれはこの4%という値にこ

Table 1 Ion Intensity

	Ion Current (amp.)
I	$4.4 \times 10^{-15}$
II	$8.6 \times 10^{-16}$
III	$9.6 \times 10^{-17}$
IV	$1.5 \times 10^{-16}$
V	$1.1 \times 10^{-16}$
VI	$2.0 \times 10^{-17}$

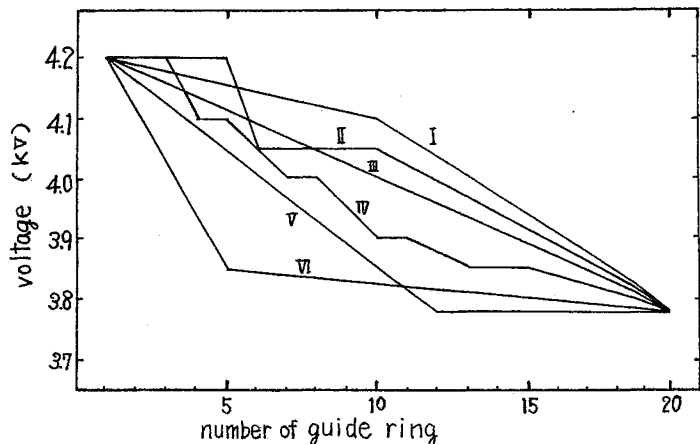


Fig. 1 Potential Gradient

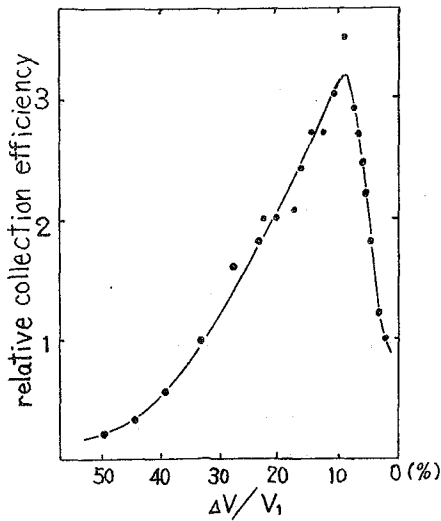


Fig. 2 Collection Efficiency Curve of Source Volume

だわらず、広い範囲にわたって再検討したが、その結果を Fig. 2 に示す。イオン量の最大値は 9% 付近にあり、4% での値の 2 倍程度になることがわかった。

つぎにソース、ポリウム出口付近での電位勾配の影響が、イオン収集に大きくひびいているものと考えられるので、KAI Electric Co. 製のカーボン紙を用い、模形実験的に電位勾配分布を調べた。その結果を Fig. 3 に示す。ソース、ポリウムの末端にレンズ作用の強い部分が出現し、イオン・ビームを Giese レンズ導いていることを確認した。Fig. 3 の条件を変化させ、ソース、ポリウムと Giese レンズとの間の電位勾配をかえると、ビームは発散ぎみとなり、イオン量は低下する傾向がみられる。

反応室に導かれるイオンのエネルギーは従来の条件ではかなり高エネルギー側にあり、低エネルギーではイオン量が急激に低下するので、3 段の減速レンズを反応室直前にとりつけ、低エネルギーのイオン量の増大をはかった。100 eV 付近で  $10^{-13}$  amp. 程度の電流値が得られた。

昨年の放射化学討論会への報告では電流値の測定には直流電流を増巾しておこなったが、今回はパルス計測について検討した。He<sup>+</sup>, Ar<sup>+</sup>, Kr<sup>+</sup>, Xe<sup>+</sup> などのいろいろの稀ガスについて満足すべき結果が得られた。電荷は +1, +2, +3 でも、また質量数が変化してもパルスの特性はほとんど変化なく、良好な計測がおこなえる条件を整えることができた。

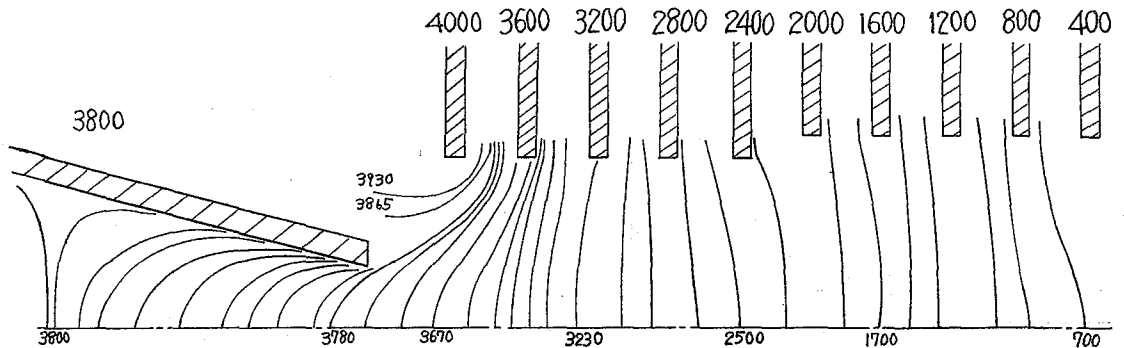


Fig. 3 Potential Gradient in the Neighborhood of Exit of Source Volume

## TOHOKU CSによる Charge Spectrometry の研究

I. 希ガスのX線照射および $\text{CH}_3^{80\text{m}}\text{Br}$ のIT壊変

東北大理 ○ 渡田祐二 平賀正之 吉原賢二  
塩川孝信

放射性同位体により標識された分子は、放射性同位体の壊変のさいに電荷移動、エネルギー移動が起り、分子は種々のフラグメント・イオンに解裂する。これらのイオンの生成状況を調べることは、壊変による反跳原子の初期状態、分子内の電荷移動、エネルギー移動を解明する上で有力な手段の一つである。本実験ではTOHOKU CSを用い特に $\text{CH}_3^{80\text{m}}\text{Br}$ のIT壊変について実験をおこなひ、従来Wexlerらにより得られた結果とはいくつかの点でことなる新しい結果を得た。

## 〔実験・結果〕

東北大学核理研電子ライナックの最大エネルギー45 MeVの制動放射線をNaBr粉末に照射し、照射後ジメチル硫酸との反応から、 $^{80\text{m}}\text{Br}$ について比放射能5 mCi/mMの $\text{CH}_3\text{Br}$ を合成した。照射時に同時に生成する $^{80\text{g}}\text{Br}$ (17.6 m)をほとんど壊変させるために、照射後約2時間たってから測定を開始した。ガス圧は $1 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-4}$  Torrの範囲で変化した。イオンはCu-Be 16段型2次電子増倍管により検出し、パルス計測をおこなった。ソース・ポリウムイオン収束とパルス計測の基礎検討には、X線照射による電離によって生じるイオンを用いた。Fig. 1にはXeのチャージ・スペクトルを示す。これは13 KeVのMo特性X線を照射したものである。ソース・ポリウムの電位分配は、別に明らかにしたもつともよい条件をとり、 $\Delta V/V_{\text{coll}}$ を9.5%とした。Krについても同じ傾向のスペクトルがえられた。

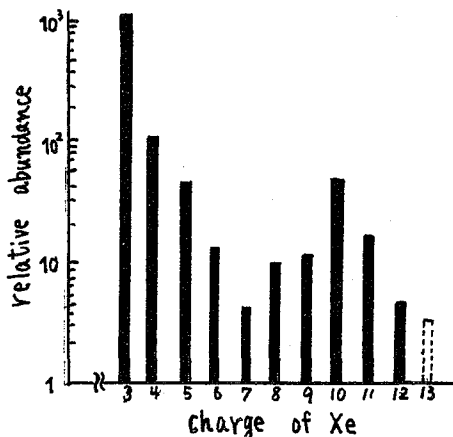


Fig. I Charge spectrum in X-ray irradiated Xe (not corrected)

一方、ソース・ボリウム中に導入された  $\text{CH}_3^{80\text{m}}\text{Br}$  の IT 壊変によるフラグメント・イオンの分布は、Table I と Fig. II に示す通りである。この実験結果は S. Wexler が同じ系を用いて実験した結果と比較して、2, 3 の点ではっきりした相違がみられる。とくに興味深いのは、 $(\text{CH}_3\text{Br})^+$ ,  $(\text{CH}_2\text{Br})^+$ ,  $(\text{CHBr})^+$ ,  $(\text{CBr})^+$  のフラグメント・イオンである。これらの 1 グループのイオンのうち、 $(\text{CH}_3\text{Br})^+$  以外のものは本実験では検出されなかった。

Wexler は検出していない。また臭素イオンの電荷分布については、本実験では 1 個のイオンが多く、5 個に小さいピークがある。Wexler の場合は 7 個にピークがあり、2 個のところに小さいピークがみられる。これらの差異を生じた原因はソース・ボリウムの条件の差などが考えられる。

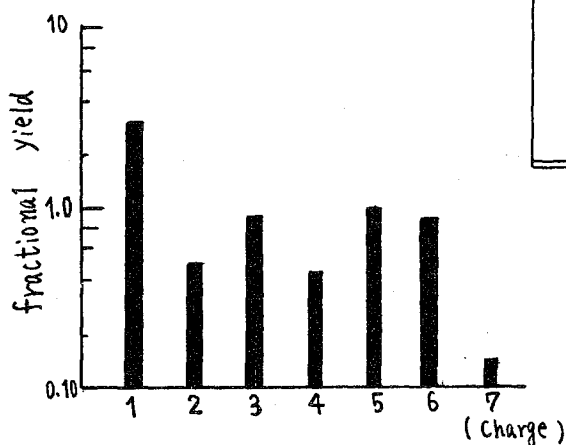


Fig. II Charge spectrum of  $^{80\text{g}}\text{Br}$  in decay of  $\text{CH}_3^{80\text{m}}\text{Br}$  (not corrected)

Table I Distribution of fragment ions produced by IT process in  $\text{CH}_3^{80\text{m}}\text{Br}$

Fragment	Relative abundance
$\text{Br}^{+1}$	3.3
$\text{Br}^{+2}$	0.50
$\text{Br}^{+3}$	0.90
$\text{Br}^{+4}$	0.46
$\text{Br}^{+5}$	1.0
$\text{Br}^{+6}$	0.90
$\text{Br}^{+7}$	0.13
$\text{H}^+$	0.74
$\text{H}_2^+$	0.33
$\text{CH}_3\text{Br}^+$	21
$\text{CH}_2\text{Br}^+$	2.4
$\text{CHBr}^+$	2.3
$\text{CBr}^+$	4.1
$\text{CH}_3^+$	41
$\text{CH}_2^+$	2.6
$\text{CH}^+$	1.5
$\text{C}^+$	1.2
$\text{C}^{2+}$	0.50

# TOHOKU CS を用いたイオン-分子反応の研究 I メチルアミン

(東北大・理) ○長谷敏夫 吉原賢二 塩川孝信

**目的** 種々の陽イオンと分子種の反応は、陽イオンの電子状態、陽イオンの運動エネルギーの両面から研究すると、得られる知見は極めて意義が大きくなる。そこで本実験においては、分子種をメチルアミンに限定し、

1) 中途の種々の陽イオンで電荷交換を起こさせ、メチルアミンからのフラグメント・イオンの励起状態を考察し、ひきつづき二次的にメチルアミンとのイオン分子反応を起させ、このイオン分子反応と初期のメチルアミン分子イオンの励起状態、およびフラグメント・イオンの励起状態との関係を追跡する。

2) イオン-分子反応のうちで、運動エネルギー移行を伴う反応では、それについて希ガスイオンとメチルアミンの反応について観察する。種々のイオン化解離が並行して起ると思われるので Goumoussis-Stevenson 理論のみによった単純な考察をすすめるには、問題が予想される。

**実験** TOHOKU CS を上記1) において、直交型二段質量分析計として用い、交叉部分に反応室を置くが、フラグメント・イオンとのイオン-分子反応においては、反応室を充分高圧にする。(但し反応室外壁で約  $10^{-2}$  Torr 以下とする。) 上記2) 条の実験は、ソース・ボリウムを反応室として、外表型電子衝撃イオン源を装着し、カスケード型二段質量分析計として用いた。

メチルアミンは、東京化成製特級塩酸モノメチルアミンを、特級水酸化カリウムと反応させた後、真空蒸留をして用いた。イオン源ガスとしては、 $Cl^+$  には  $CCl_4$ 、 $C^+$  には  $CO_2$ 、他は希ガスをそのまま用いた。

**結果と考察** 図1は  $Xe^+$  で電荷交換を行かせたときのメチルアミンの質量スペクトルを示す。このようにして13種の陽イオンで電荷交換を行かせた後、分解曲線を構成し、メチルアミン分子イオンの励起状態(陽イオンの再結合エネルギーからメチルアミンのイオン化電圧と差引いたもの)を評価し、合わせてエネルギー分布函数を考察した。その結果メチルアミンの各電子軌道のエネルギー状態について、矛盾がないことを確認した。

図2は、反応室圧を高めたときの主なフラグメントの生成次数をまとめたものである。3次イオンについては実験が困難で充分な研究がされてはいないが、(30)、(31)が2次イオンとして充分な強度だけ存在するときには、当然期待されてよいであろう。尚、(28)、(29)が低エネルギー側で生じているが、依存在比の高再結合エネルギーの寄与と思われる。

一方、イオン分子反応の運動エネルギー依存性は、極めて単純な系においては、いくらか報告例があるが、メチルアミンのような多原子分子になると、A) 衝撃イオンの再結合エネルギーが変化することによる部分——一つのイオン化解離反応が、発熱か、吸熱か B) 衝撃イオンの運動エネルギー変化による全イオン化断面積の変化 C) 多原子分子には、多くの解離反応があるので、衝撃イオンの運動エネルギー変化に伴う標的分子のイオン化解離過程の変化 等を考慮に入れることが必要である。

図3は、 $Ar^+$ でメチルアミンを衝撃したときの全イオン化断面積の相対値変化を記したものである。 $Ar^+$ の運動エネルギーは1 eV から1000 eV までである。 $Ar^+$ 衝撃系では、発熱系なので、この場合には全イオン化断面積は、ほぼG-S理論の形になっている。

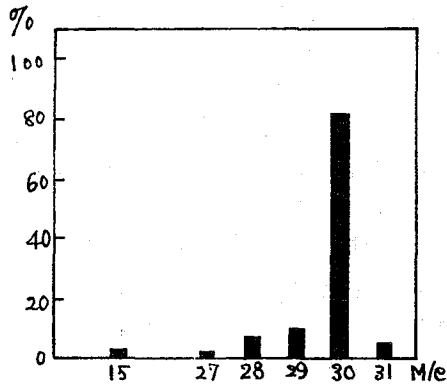


図1  $Xe^+$ との電荷交換によるメチルアミンの質量スペクトル

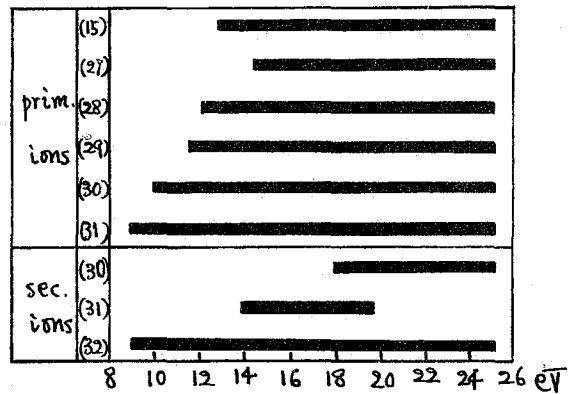


図2 メチルアミンの種々の陽イオンとの電荷交換後の生成イオン

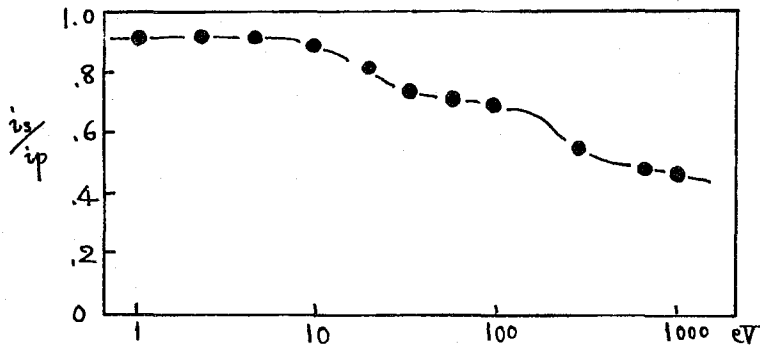


図3  $Ar^+$ 衝撃によるメチルアミンの全イオン化断面積の変化

# 反跳トリチウム原子とトルエンおよびベンゾニトリルとの競争的反応

東大理      〇滝口秀樹      森川尚威      島村 修

${}^6\text{Li}(\alpha, n){}^9\text{H}$ の核反応により生成する反跳トリチウム原子と有機化合物との反応の研究の一環として、反跳トリチウム原子をトルエンおよびベンゾニトリルと競争的に反応させ、トリチウム化におよぼす置換基の影響を検討した。

## 実験の方法と結果

(1)試料の調製—トルエン、ベンゾニトリル、炭酸リチウム各等モルの混合物を石英管に $10^3 \sim 10^4 \text{ mmHg}$ の空気減圧下に封入して照射試料とした。その組成の一例を表1に示す。

表1. 照射試料の組成

$\text{PhCH}_3$	3.454g	( $3.749 \times 10^2 \text{ mol}$ )
$\text{PhCN}$	3.865	( " " )
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	2.972	( $3.765 \text{ "}$ )

(2)中性子照射—立教大学原子力研究所のTRIGA-Mark-II 原子炉で $5 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$ 、6時間の中性子照射を行なった。

(3)照射後の処理—中性子照射後、石英アンプルを開封して、反応混合物に水を加え炭酸リチウムを溶解した後、ソックスレー液体抽出器で有機物をエーテル抽出し、そのエーテル溶液をさらにエーテルで定容(500ml)とし、表2のようにA、B、C、Dの四部分に分割し、そのAおよびBにキャリアーとして、トルエン或はベンゾニトリルを加え、また、Cにはガスクロマトグラフィーによる定量のための内部標準としてモノクロルベンゼンを加えた。

表2. 分割量および添加物とその量

分割量	添加物	添加物の量	
		1	2
A	20ml · $\text{PhCH}_3$	2.218g	3.259g
B	20	$\text{PhCN}$	2.154    2.194
C	15	$\text{PhCl}$	0.1647    0.2209
D	445	—	—

表3. トルエンおよびベンゾニトリルの比放射能 (単位:  $\text{dpm/mol}$ )

	比放射能 (単位: $\text{dpm/mol}$ )	
	1	2
A ( $\text{PhCH}_3$ )	$2.412 \times 10^7$	$1.805 \times 10^8$
B ( $\text{PhCN}$ )	$2.302 \times 10^7$	$2.114 \times 10^7$
$D_f$ ( $\text{PhCH}_3$ )	$4.595 \times 10^9$	$4.960 \times 10^9$
$D_f$ ( $\text{PhCN}$ )	$3.354 \times 10^9$	$3.456 \times 10^9$

A、Bからは、それぞれ希釈されたトルエン、ベンゾニトリル、Dからは、無希釈のトルエンおよびベンゾニトリルを、常圧或は減圧蒸留で単離して、さらに、ガスクロマトグラフ装置で精製分取し、それぞれの純度をラジオガスクロマトグラフで検定した後、それらの比放射能を液体シンチレーション計数法により決定した。表3にその結果を示す。

次に、Dから精製単離されたトルエンおよびベンゾニトリルを、それぞれ、非放射性的の同一化合物で希釈した後、トルエンは、 $KMnO_4$ 酸化で、ベンゾニトリルは、アルカリ加水分解で、安息香酸とした。さらに、これらの安息香酸をp-ブロムアセトアニド、2,4,6-トリブロムアニリン、3,5-ジニトロ安息香酸に誘導し、再結晶法により放射化学的に純粋になるまで精製した後、各化合物の比放射能を液体シンチレーション計数法で決定した。なお、比放射能は自然計数および試料のクエンチング効果を考慮して決定した。表4および表5に各誘導体の比放射能の一例を示す。

表4. トルエンおよびその誘導体の比放射能 (単位: dpm/mol)

トルエン	$2.425 \times 10^8$
安息香酸	$1.946 \times 10^8$
p-ブロムアセトアニド	$1.575 \times 10^8$
2,4,6-トリブロムアニリン	$7.298 \times 10^7$
3,5-ジニトロ安息香酸	$1.168 \times 10^8$

表5. ベンゾニトリルおよびその誘導体の比放射能 (単位: dpm/mol)

ベンゾニトリル	$1.982 \times 10^8$
安息香酸	$1.980 \times 10^8$
p-ブロムアセトアニド	$1.629 \times 10^8$
2,4,6-トリブロムアニリン	$7.771 \times 10^7$
3,5-ジニトロ安息香酸	$1.168 \times 10^8$

### 考察

以上のような実験から得られた各化合物の比放射能の値より、分子間および分子内のトリチウム分布は次のようになる。

表6. トルエンおよびベンゾニトリルのトリチウムラベル比

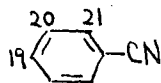
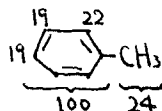
	1	2	平均
$PhCH_3/PhCN$	1.37	1.43	1.40
	(1.42)*	(1.43)*	(1.43)*

表7. トルエンおよびベンゾニトリルの芳香核内のトリチウムラベル比

	1	2	平均
$PhCH_3/PhCN$	1.11	1.15	1.13
	(1.15)*	(1.15)*	(1.15)*

\* カッコ内の値は ( $PhCN$ からの $PhCO_2H$ の比放射能) × 希釈率を  $PhCN$ の比放射能とした場合。

これらの結果はトルエンおよびベンゾニトリルの芳香核のトリチウム化に置換基の影響が、僅かではあるが、存在することを示している。しかし芳香核内のトリチウム分布は、トルエン、ベンゾニトリルとも次図の如くほぼ均等分布であった。



またトルエンおよびベンゾニトリルの放射線分解率は逆同位体単希釈法により求めたが、その結果は、それぞれ11.5%、7.71% (平均値) であり、トルエンの方が分解しやすいことが確認された。



有機分子化合物における臭素のホットアトム化学 (VIII)  
 三臭化リン—芳香族系における  $(m, 2m)$ -(I.T.),  $(m, \nu)$ -(I.T.)  
 および (I.T.) 反応の化学的効果

(熊大工) ○隈部豊彰 岸川俊明 四宮知輝

### 1 目的

三臭化リンを臭素源とし、異種核反応 [ $^{79}\text{Br}(m, 2m)^{79}\text{Br}(\text{I.T.})$ ,  $^{81}\text{Br}(m, \nu)^{82\text{m}}\text{Br}(\text{I.T.})^{82}\text{Br}$  および  $^{82\text{m}}\text{Br}(\text{I.T.})^{82}\text{Br}$ ] によって生成するホット臭素原子がベンゼン類 (アルキルベンゼン, ハロベンゼン等) 中で与える有機収率 (O.Y.) と核反応エネルギーおよび有機物のイオン化電圧 (I.P.) との関係を検討した。

### 2 実験

**試料** 三臭化リンは常法により合成し二回減圧蒸留し精製した。ベンゼン類は市販特級品を使用し必要な場合は精製した。

**中性子照射** 反応系中での核反応を区別するため次の方法によりホット臭素との反応系を得た。①  $(m, \nu)$ -(I.T.) 反応——アンフル封入した臭化リンとベンゼン類との液相反応系を KUR 気送管 No. 3 で中性子照射 (5MW 運転時の熱中性子束  $2 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ , 照射時間 1~2 分) し約 60 分間 (室温, 暗所) 放置した。② (I.T.) 反応——アンフルに封入した臭化リンを中性子照射後すばやく、用意しておいた反応系へ添加し約 60 分間放置した。③  $(m, 2m)$ -(I.T.) 反応——アンフルに封入した反応系を本学の Cockcroft-Walton 型中性子発生装置で照射 (速中性子束  $10^6 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$  照射時間 10 分) した。照射後直ちに分離し放射能減衰を追跡した。

**分離** 抽出により有機層と無機層とに分離した。有機化学種はペーパークロマトグラフ法により分離した。

**放射能測定** NaI(Tl) 検出器と波高分析器とを使用し  $^{82}\text{Br}$  を測定の対象とした。また汚紙片の測定には井戸型検出器を用いた。 $(m, 2m)$ -(I.T.) 反応による  $^{79}\text{Br}$  の放射能は両層の放射能の減衰を追跡し照射直後の放射能値を外持して得た。

### 3 結果及び考察

1) 臭化リンの加水分解 分子状ハロゲンの還元には一般に亜硫酸ナトリウム水溶液が使用されるが臭化リン系では沈澱を生じるので水酸化ナトリウム水溶液を使用した。この場合沈澱はできず有機層中の分子状臭素は水層に抽出できた。

2) 熱領域反応の検討 臭化リン—ベンゼン系で反応温度、時間および濃度を変え無機臭素の反応性を調べた。H.F.I.D. ガスクロマトグラフによるブロムベンゼンへの変化率は  $2 \times 10^{-4} \%$  熱反応による OY の増加は約 0.02% であり無視できた。

3)  $^{82m}\text{Br}$  (I.T.)  $^{82}\text{Br}$  反応 臭化リンの経時添加によるOYの生成速度解析の結果(図1)反応の半減期は $^{82m}\text{Br}$ の半減期(約6分)とほぼ一致した。これより照射臭化リンとの反応によるOYは(I.T.)反応に起因することが判明した。

4) ベンゼン系でそれぞれ核反応によるOYと濃度との関係を図2に示す。いずれの核反応でもOYは臭化リンの低濃度では高いが中濃度領域では一定の傾きで減少の傾向を示した。またOYは(m,2m)-(I.T.)反応による場合が他の核反応による場合より高かった。いずれの核反応でも主生成物はブロムベンゼンで臭化リン濃度に関係なく一定の生成率を示した(図2)。

5) 臭化リンモル分率(mf)の変化につれて収率曲線の傾きの度合が変化するので  $OY_{mor} = OY \times \sqrt{1-mf}$  に規格化した。その結果を図3に示す。これよりOYを与える反応過程が異なる臭化リンの濃度領域が存在した。

6) いずれの核反応でもアルキルベンゼン中でのOYは次の順序で減少した  $\text{オルト-メタ-パラ-混合キシレン} > \text{トルエン} > \text{ベンゼン}$  この順序は既報と同様にアルキルベンゼン類のI.P.の順序と一致し、ホット臭素原子の脱励起および再結合が、アルキルベンゼン類の分子のイオン化と密接に関係していることを示している(図4)。キシレンの異性体間のOYの相違は実験の範囲では認め難かった。ハロベンゼン類(クロルー、ブロムベンゼン)でもこの関係がみられた。

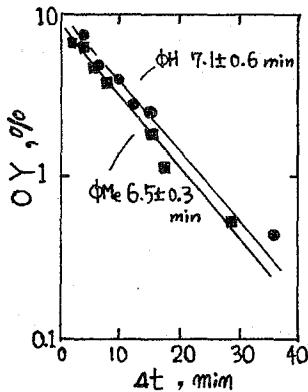


図1 (I.T.) 反応の経時変化

○ ⊕ ● : ΦH  
 □ ⊞ ■ : ΦMe  
 .. ▲ ▲ : ΦMe<sub>2</sub>  
 (m,2m)(I.T.) (m,2)(I.T.) (I.T.)

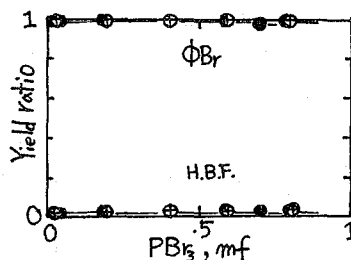
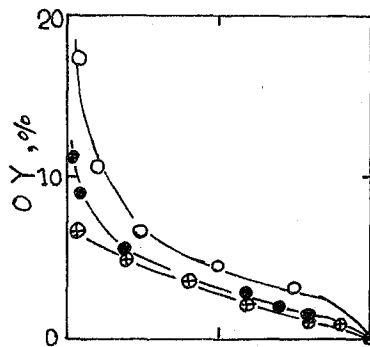


図2  $\text{C}_6\text{H}_6\text{-PB}_{15}$  系における核反応の化学効果(OY-mf, Yieldratio-mf)

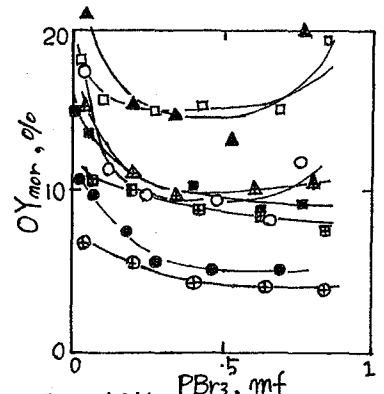


図3 規格化収率

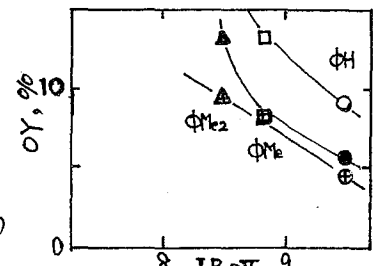


図4 有機収率のイオン化電圧依存

1) 岸川, 培, 西宮, 第13回放射化学討論会, 名古屋('69)

有機分子化合物における臭素のホットアトム化学 (IX)  
 臭化アンチモン-芳香族系における  $^{82m}\text{Br}$  (I. T.)  $^{82}\text{Br}$  反応の  
 化学的効果

(熊大工) ○岸川俊明 四宮知郎

我々ら<sup>1, 2)</sup>は芳香族炭化水素中での  $^{82m}\text{Br}$  (I. T.)  $^{82}\text{Br}$  反応の臭素源として照射臭化アンチモンが利用でき、アルキルベンゼン中での有機収率がこれらのイオン化電圧と関係していることおよびハロベンゼン中での有機収率はハロゲン置換基との衝突によるエネルギーロスが重要な収率決定因子であることを見出した。今回はこれらの反応系中での反応生成物分布をスカベンジャー添加法、および希釈剤添加法により検討した。

[ 実 験 ]

試 薬 臭化アンチモン、アルキルベンゼン類、ハロベンゼン類および希釈剤は必要の場合には常法により精製して使用した。

中性子照射 ポリエチレン管に封入した  $\text{SbBr}_3$  を KUR の気送管で 2 分間照射した。照射後すばやく液相単成分または 2 成分反応系中に添加し室温で暗所に約 60 分間放置した。

分 離 亜硫酸ナトリウム水溶液、塩酸で無機生成物を抽出した。各月の放射能は  $\text{NaI}(\text{Tl})$  検出器つき波高解析機により測定し全有機収率を求めた。有機化生成物の分布はラジオガスクロマトグラフィ- (BENTONE 34, 10%, NEOPAK 1A, 60-80 mesh, 70-180°C) により得た。

[ 結 果 と 考 察 ]

1. スカベンジャー効果 照射  $\text{SbBr}_3$  をスカベンジャー ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{IBr}$  または  $\text{I}_2$ ) を含むアルキルベンゼン ( $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{OMe}$ ,  $\text{Me}$ ,  $2\text{Me}$ ) 溶液に加えその効果をしらべた。 $\text{IBr}$  または  $\text{I}_2$  をもちいた場合  $2 \times 10^{-3}$  -  $5 \times 10^{-2}$  mf の範囲では有機収率はほぼ一定であり、この値はスカベンジャーを含まないときの値とほぼ等しかった。しかし  $2 \times 10^{-3}$  mf 以下では mf の減少につれて収率は増加する傾向を示した。 $\text{Br}_2$  をもちいた場合は同じ mf の範囲で有機収率はゆるやかに増加する傾向を示したが、その 0 mf への外挿値は  $\text{Br}_2$  無しの場合の値とほぼ一致した。 $2 \times 10^{-3}$  mf 以下では前者と同様に mf の減少につれて収率は増加する傾向を示した。この結果よりスカベンジャーフリーでもサーマルプロセスは無視できると考えられる。

2. 希釈剤効果 アルキルベンゼン中での  $^{82}\text{Br}$  有機収率がこれらのイオン化電圧と関係していることから、昨年の討論会<sup>2)</sup>では励起中間錯体としてホット臭素

1) T. Kishikawa, Y. Aratano and C. Shinomiya, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 1276 (1970). 2) 岸川, 大吉, 四宮, 第13回放射化学討論会 (1969) 名古屋。

とアルキルベンゼンとの間に励起電荷移動錯体の存在を仮定した。もしも希釈剤とホット臭素との相互作用による励起過程も励起電荷移動錯体の形成によるとするならば、希釈剤のイオン化電圧と有機収率との間にも同様の関係が見出されると考えられる。臭化アンチモンと反応せず、また臭素との反応性も比較的到低い希釈剤として MeOH ( $I_p=10.85$ ), EtOH (10.50), AcOH (10.35) および  $Me_2CO$  (9.69) を選び、ベンゼンまたはブロムベンゼンとの液相2成分系中での (I.T.) 反応による有機収率 (希釈剤との反応収率を補正) を求めた (図1A-D)。ベンゼン中での有機化字種はブロムベンゼンで、微量のジブロム置換体を検出した。ブロムベンゼン中での主生成物は  $C_6H_5^{82}Br$  および  $C_6H_4Br^{82}Br$  の各異性体であった。<sup>全有機</sup>収率はイオン化電圧が低いほど高い収率を与える傾向を示した。またジブロム置換体の収率もイオン化電圧と関係する傾向がみられた。

3. ジブロムベンゼンの配向性 照射  $SbBr_3-C_6H_5Br-Dil.$  系でいずれも3種の異性体の生成が認められた。1水素置換あたりの収率はいずれの系でも  $o \rightarrow m \rightarrow p$  の順に減少した。照射  $SbBr_3-C_6H_5Br$  系では収率比  $o/m/p = 10/6.5/3$  であった。臭素によるブロムベンゼンの臭素化反応における異性体生成率は  $o/m/p \approx 10/1/100$  であるので (I.T.) 反応による反応はベンゼン環の  $\pi$  電子分布の影響を受けない Hot 置換反応と考えられる。

4. ハロゲンベンゼン類での置換反応  $C_6H_5X$  ( $X = F, Cl, Br$ ) における  $C_6H_5^{82}Br$  収率は  $F < Cl < Br$  の順に増加した。またハロトルエン中での置換  $^{82}Br$  の配向性は  $MeC_6H_4X$  ( $X = Cl, Br$ ) のそれと一致した。Me基入換反応ないしMe引抜反応はみられず、Me基の水素置換もみられなかった。これよりハロゲン入換反応は衝突によるエネルギーロスが収率決定因子であり、励起付加錯体の形成によるものではないと考えられる。

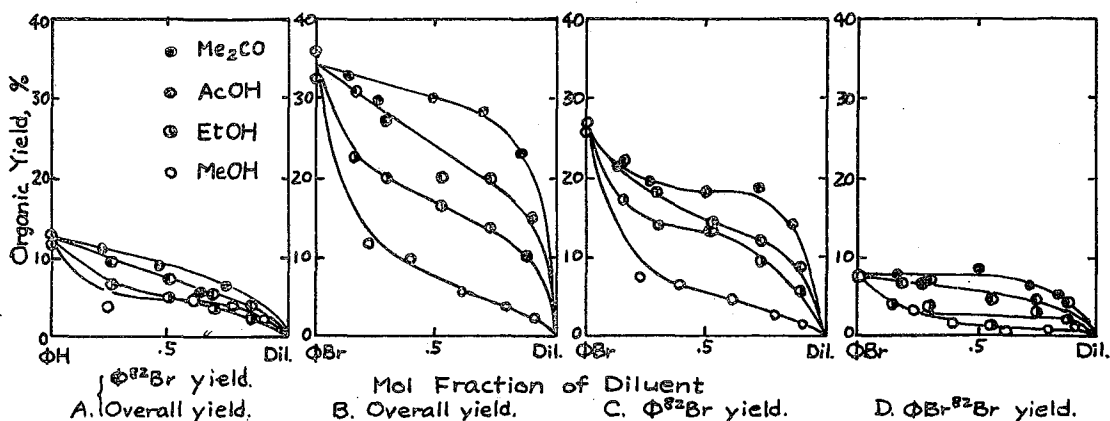


図1.  $^{82m}Br$  (I.T.)  $^{82}Br$  反応による有機収率におよぼす希釈剤の効果。

$^{82m}Br$  源は 照射  $SbBr_3$ 。

気相における $^{80m}\text{Br}$ の核異性体転移にともなう化学的効果  
 $\text{CH}_3\text{Br}$ との反応について

2B-4

東北大・理\* 東北大核理研\*\*  
○小林孝彰\* 八木益男\*\* 近藤健次郎\*\* 塩川孝信\*

目的：従来、核異性体転移により生じる反跳臭素の気相反応については種々検討され、(1)  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  など Br よりもイオン化電圧の高い化合物との反応においては、過剰運動エネルギーをもった中性原子として反応に関与するホット原子反応と  $\text{Br}^+$  として関与するイオン-分子反応との両者の寄与がある。(2)  $\text{CH}_3\text{Br}$  など Br よりもイオン化電圧の低い化合物との系では  $\text{Br}^+$  の中和が容易におこるためホット原子反応のみがみられるとされてきた。

これらの実験においては  $^{82m}\text{Br}$ ,  $^{80m}\text{Br}$  の source molecule として  $\text{Br}_2$  を用いているが、核異性体転移の際内殻電離による多重電荷とクーロン反発による結合切断によって反跳臭素が生じると考えると、その初期状態(電荷・運動エネルギー)は source molecule によりかなり異なるものと期待される。

そこで本実験においては、上記観点からみて初期状態がもっとも異なると思われる  $\text{H}^{80m}\text{Br}$  と  $\text{Br}^{80m}\text{Br}$  とを用い、反跳臭素の  $\text{CH}_3\text{Br}$  との反応について比較検討した。

実験：(1)  $^{80m}\text{Br}$  (4.5 hr) は石英管に封入した  $\text{PdBr}_2$  を東北大電子ライナックの制動放射線(45~60 MeV)で約2時間照射して得た。30分放冷後一定量の  $\text{PdBr}_2$  をとって加熱し、熱分解で生じる  $\text{Br}^{80m}\text{Br}$  を反応容器に捕集し、また一部は  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  との反応により  $\text{H}^{80m}\text{Br}$  とした後、反応容器に捕集した。 $\text{CH}_3\text{Br}$  は市販一級品を3回真空蒸留したものを、また  $\text{Kr}$  は市販品をそのまま用いた。

(2) 反応容器を室温下、暗所に2時間以上放置し、 $^{80}\text{Br}$  を壊変生成させた後、 $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  水溶液を加えて有機相、無機相に分離しそれぞれの  $^{80}\text{Br}$  の放射能を  $\text{Ge(Li)}$  検出器で測定、分離時への外挿値から有機収率をもとめた。また有機相の一部はラジオガスクロマトグラフィにより生成物を確認した後ガスクロマトグラフィにより分離し、ドライアイス-エタノール温度で各生成物を捕集し、井戸型  $\text{NaI(Tl)}$  検出器で放射能を測定した。

結果と考察： $\text{H}^{80m}\text{Br}-\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{Br}^{80m}\text{Br}-\text{CH}_3\text{Br}$  いずれの系においても有機生成物は  $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$  および  $\text{CH}_2\text{Br}^{80}\text{Br}$  のみであった。全圧を一定(650 torr)に保ち  $\text{H}^{80m}\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  の混合比を変えた場合の各生成物の収率を図-1に示した。 $\text{H}^{80m}\text{Br}$  濃度 0.15 m. f. 以上では収率はほぼ直線的に減少するが、0~0.15 m. f. ではほぼ一定となり従来の  $\text{Br}^{82m}\text{Br}-\text{CH}_3\text{Br}$  系のスカベンジャー曲線とは

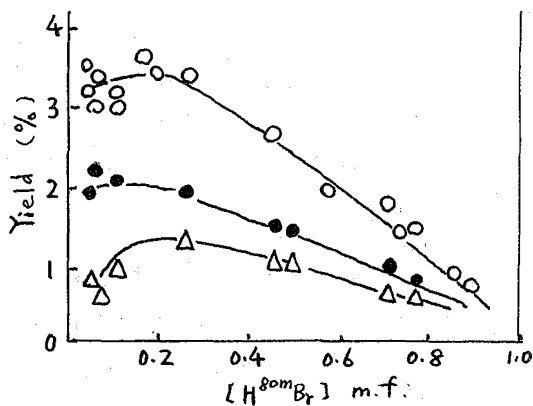
やや異なる傾向を示した。

これらの生成物を与える反応機構をさらに検討するため  $[CH_3Br] / [H^{80m}Br]$  (85:15) および全圧 ( $\sim 650$  torr) を一定に保ち、たまたま Kr を加えたところ Fig-2 に示したように Kr 濃度 0 ~ 0.85 m. f. の範囲ではほとんど収率は減少せずほぼ一定であった。これは  $Br^{82m}Br - CH_3Br$  系に He, Xe<sup>1)</sup> あるいは Ar<sup>2)</sup> を加えた従来の同種の実験結果といちじるしく異なるものである。

<sup>82</sup>Br と  $CH_3Br$  との反応機構に関してはこれまで OKAMOTO, TACHIKAWA<sup>1)</sup> あるいは RACK<sup>2)</sup> らにより、 $CH_3Br$  のように Br よりもイオン化電圧の低い化合物との系では  $Br^+ \rightarrow Br^0$  への中和が容易におこり反跳臭素はすべて過剰運動エネルギーをもった中性原子として反応に関与すると説明された。しかし  $H^{80m}Br$  から生成する反跳臭素のもつ運動エネルギーはたかだか 1 eV 程度であり、さらに  $CH_3^{80}Br$ ,  $CH_2Br^{80}Br$  とも Kr によるモデル-タ効果をほとんど受けないから、これらの生成物の大部分はホットアトム反応以外の機構によって生じるものと考えざるを得ない。そこで  $Br^{80m}Br - CH_3Br$  系の結果と比較して反応機構について考察した。

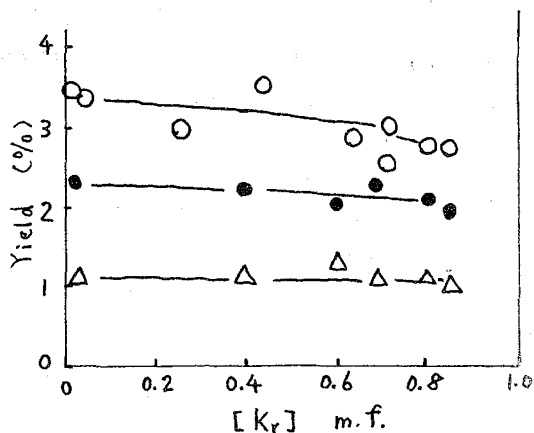
- 1) J. Okamoto, E. Tachikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 1504 (1969).
- 2) D. W. Oates, R. L. Ayres, R. W. Helton, K. S. Schwartz, E. P. Rack, Radiochem. Radioanal. Letters, 5, 123 (1970).

Fig-1. Effect of  $H^{80m}Br$  concentration on product yield in the reaction of (I.T.)-activated <sup>80</sup>Br with  $CH_3Br$



- : organic yield
- :  $CH_3^{80}Br$  yield
- △ :  $CH_2Br^{80}Br$  yield

Fig-2 Effect of Kr concentration on product yield in the reaction of (I.T.)-activated <sup>80</sup>Br with  $CH_3Br$



気相系における<sup>80m</sup>Brの核異性体転移による  
化学的効果 — CH<sub>4</sub> との反応について

東北大・核理研 八木 益 男    ○ 近藤 健 次 郎  
東北大・理化 小林 孝 彰

○ 緒言 気相系における<sup>80m</sup>Br, <sup>80m</sup>Brの核異性体転移による化学的効果に関しこれまで種々の観点から検討されてきたが、これら核異性体転移によって生成する<sup>80</sup>Br, <sup>80</sup>Brを与える source moleculeとしては<sup>80m</sup>Br<sub>2</sub> および<sup>80m</sup>Br<sub>2</sub> が多く用いられてきた。これらを用いた場合それぞれ娘核種は内部転換に引き続くAuger電子放出で99電荷を帯びると同時に分子内電子移動によるフーロン反撥によりそれぞれ数10eVの運動エネルギーを持つに至る。そこでこれまで<sup>80</sup>Br および<sup>80</sup>BrとCH<sub>4</sub>との反応については i) 電荷 ii) 運動エネルギー依存の反応が関与していることがそれぞれ示されてきた。本研究では<sup>80m</sup>Brの核異性体転移にて生成する<sup>80</sup>BrとCH<sub>4</sub>との反応について<sup>80</sup>Brのうる運動エネルギーがおおよそ0.8eVと非常に小さい<sup>80</sup>HBrを source molecule とした場合および取得運動エネルギーが比較的大きい<sup>80</sup>Br-<sup>80</sup>Brを source molecule とした場合について検討することにより、<sup>80</sup>BrがCH<sub>4</sub>との反応でC-<sup>80</sup>Br結合に入る反応はいかなる反応過程に由来するかを考察することを試みた。

○ 実験 PdBr<sub>2</sub>を東北大ライナックで最大40~60 MeVの電子制動放射線でおおよそ2時間照射し、<sup>80m</sup>Br<sub>2</sub>は照射PdBr<sub>2</sub>の熱分解により定量的に得た。また<sup>80m</sup>HBrは<sup>80m</sup>Br<sub>2</sub>を水素の存在下で反応させて合成した。反応容器は冷暗所に2時間放置後常法に従って有機、無機層に分離した。有機、無機層の一部を36cc Ge(Li)半導体検出器で<sup>80</sup>Br および<sup>80m</sup>Brの電位を追跡し減衰曲線の解析から有機収率を求めた。また有機層の一部に少量のCH<sub>3</sub>Br, CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>を加えた後がスクロマトグラフでそれぞれに相当する部分を分離捕集し、杯型NaI(Tl)検出器で計測後、両者の相対比からCH<sub>3</sub><sup>80</sup>Br, CH<sub>2</sub><sup>80</sup>Br<sub>2</sub>の収率を求めた。なお有機層においては<sup>80</sup>Br以外の放射能は全く検知されなかった。

○ 結果 ラジオガスクロマトグラフによる結果から生成物としてはCH<sub>3</sub><sup>80</sup>Br, CH<sub>2</sub><sup>80</sup>Br<sub>2</sub>のみが検出され他の生成物は認められなかった。また全試料圧と収率との関係は圧力範囲400~700 mm Hgでほぼ一定値を示し、この範囲で試料圧は何等収率に影響を与えないことがわかった。<sup>80m</sup>HBr-CH<sub>4</sub>, および<sup>80m</sup>Br-<sup>80m</sup>Br-CH<sub>4</sub>系において収率はほぼHBr, Br<sub>2</sub>の濃度の増加に比例して減少する部分(<sup>80m</sup>HBr-CH<sub>4</sub>系でHBr 0.1mf以上, および<sup>80m</sup>Br-<sup>80m</sup>Br-CH<sub>4</sub>系でBr<sub>2</sub> 0.15mf以上)について各生成物の収率が<sup>80</sup>Brの電荷 i) 電荷 および ii) 運動エネルギー依存の反応に由来するものか識別するために、それぞれHBr = 0.16mf Br<sub>2</sub> = 0.29mfでの組成につ

いて、臭素原子と質量のほぼ等しい Kr を添加しその収率変化を検討した。結果は図1, 2に示した, 図1から明らかのように  $H^{80}Br-CH_4$  系では  $CH_3^{80}Br, CH_2^{80}Br_2$  の収率はともに Kr 添加によって全く変化せず, 両生成物は  $^{80}Br$  の電荷の関与するイオン-分子反応によって生成するものと考えられる。このことは HBr の比較的少量に存在する系において  $^{80}Br$  と HBr との電荷中和反応と競争的にイオン-分子反応が早い段階で起っていることを示している。一方  $Br^{80}Br-CH_4$  系ではこれまで互いによって示されたように  $CH_3^{80}Br$  は主に運動エネルギー-依存の反応によってもたらされ, 他方  $CH_2^{80}Br_2$  は Kr 添加の影響をほとんど受けないことから, イオン-分子反応によってもたらされるものと考えられる。図2で Kr 1mf に外帯することにより  $CH_3^{80}Br$  の収率のうち 2.3% が運動エネルギー-依存な反応で残り 0.3% がイオン-分子反応に起因するものと推定される。また  $H^{80}Br-CH_4$  系では少量の HBr 濃度において有機収率の急激な減少が認められたがその減少分はほぼ  $CH_2^{80}Br_2$  の収率の減少分と一致しており, 一方  $CH_3^{80}Br$  の収率は HBr の添加に殆んど影響を受けないことを示した。以上のことから両生成物の生成機構には本質的な相違があることが推定された。

Fig. 1.  $H^{80}Br(0.16mf)-CH_4$  系における  $CH_3^{80}Br$  および  $CH_2^{80}Br_2$  の収率に対する Kr 添加の効果

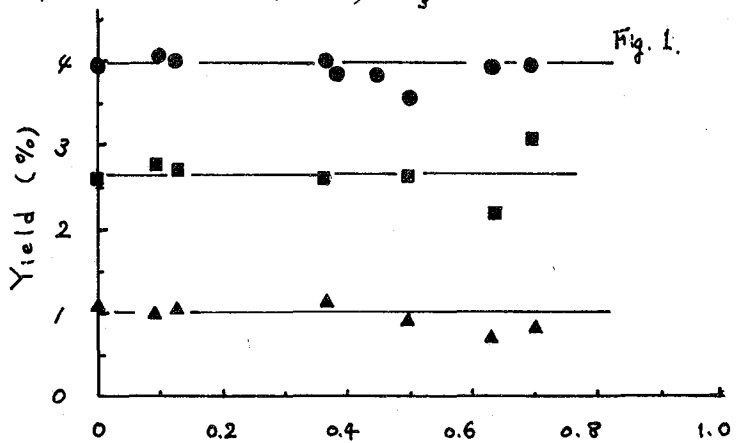
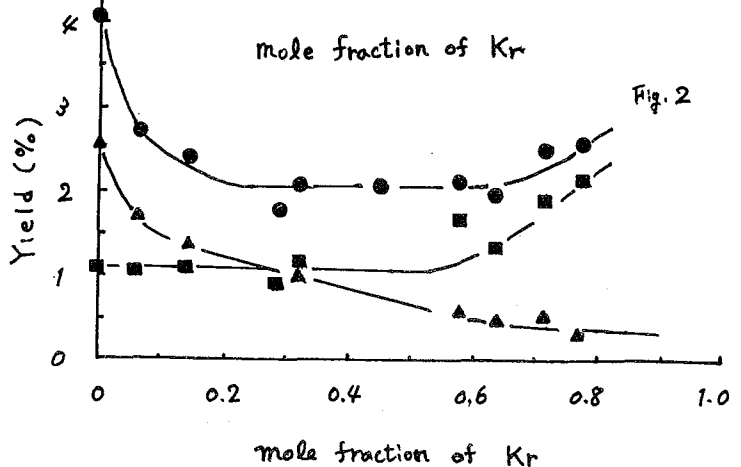


Fig. 2.  $Br^{80}Br(0.29mf)-CH_4$  系における  $CH_3^{80}Br$  および  $CH_2^{80}Br_2$  の収率に対する Kr 添加の効果



両図の記号説明  
 ●— : 有機収率  
 ■— :  $CH_2^{80}Br_2$   
 ▲— :  $CH_3^{80}Br$



( 察 研 )                      立川内造      昭倉研次

目 的

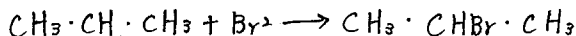
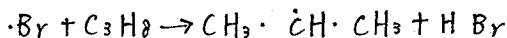
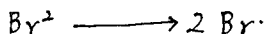
化学反応断面積に関する知見をうる一手段として反応原子を用いた場合、得られる情報はすべて全エネルギー領域にわたる積分形としてである。しかし種々の結合に対する反応性を、ある特定の条件下で調べることによりそれらの反応断面積の相対的分布に関する知見を得ることは不能である。Rowland, Wolfgangらは反応Tを用いて種々のC-H結合における、I-Hの反応性を調べている。しかし生成物中の分子内分布を調べることは一般に非常に困難であり、これまで得られた結果より0±20%以内ですべての水素は同じ反応確率をもつと結論されている<sup>1)</sup>。本報では $^{80}\text{Br}$ -プロパンの反応をとり上げ、2種類のC-H結合(結合エネルギーはそれぞれ97.5, 94.5 kcal/mol)における $^{80}\text{Br} + \text{H}$ 反応生成物*i*-Pr Br, *n*-Pr Brの生成を詳細に研究し、C-H結合の反応性と $^{80}\text{Br}$ のエネルギーとの相関関係の検討を試みることを目的とする。

実 験

赤回と同様に石英アンプルに封入した $\text{Br}_2$ を $\text{J R R-4}$ にて1分間照射し、 $^{82}\text{mBr}$ の減衰後、プロパン、添加物と混合し、 $^{80\text{m}}\text{Br} \rightarrow ^{80}\text{Br}$ の平衡成立後、生成物をラジオガスクロマトグラフオーで分析した。用いたカラムは10% DOP-セライトである。カラム温度は25°Cから120°Cまで10°C/minの速度で昇温した。放射能検出はGMカウンターにより行った。

結果と考察

今回の実験を行う際、最も留意すべき点は次の反応の存在である。



反応混合物を暗所に放置することによって上記の反応を完全に除くことはできない。本実験においてはプロパンの10%に相当する $\text{O}_2$ をラジカルスカベンジャーとして加えることにより、生成物におよぼす影響をとり除いた。この条件下で観測される生成物は、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , *i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ , *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ , 他に $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$ である。(  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$ はプロパン中の不純物、さらにラジオガスクロマトグラフにおける tailing のため今回研究対象から除く) 各生成物のモデルター効果( $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ を用いて)の結果は、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 以外の生成物はモデルター-1.0

m.f. 収率はほぼ等しく外挿され、これらの生成は高エネルギー反応を含んでいることを示している。CH<sub>3</sub>Br は 0.85 ± 0.08% からモデレーターの添加と共に減少して 0.43 ± 0.05% に外挿される。n-PrBr/i-PrBr の比は約 3.3 ± 0.5 とほぼプロパン中 (10% O<sub>2</sub> 存在) では (<sup>80</sup>Br for Prim-H)/(<sup>80</sup>Br for Sec-H) の反応割合比は C-H 結合が 1.1 ± 0.2 とはなる。

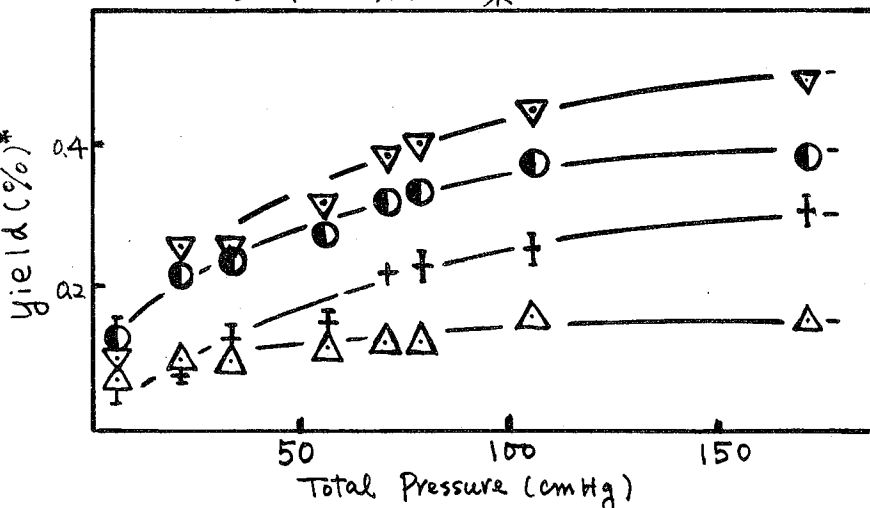
図は各生成物の圧力効果を示しているものである。全生成物ともに圧力と共に収率は増加の傾向を示している。n-PrBr と i-PrBr について、① n-PrBr/i-PrBr の比は圧力と共に 1.4 ± 0.3 から 3.2 ± 0.3 と増加している。② i-PrBr の割合に由来する変化は n-PrBr のそれと対比し、比較的値圧側が起る。

これらの結果は反応時における <sup>80</sup>Br の平均エネルギーの差をもとにして説明される。一般に置換生成物のレイ起エネルギーは反応時における反応原子の運動エネルギーから、反応熱を差し引いた値にほぼ等しいと考えられる (ゼリヤードモデルの不適応より)。したがって上記の結果は <sup>80</sup>Br for Sec-H に由来する反応は <sup>80</sup>Br for Prim-H より低エネルギー側で起ることを示していると解される。

著者らは更にエタンに起る <sup>80</sup>Br for H 反応を標準反応に選び、これに対する反応性を示す目的でエタレープロパン混合系における <sup>80</sup>Br for H 生成物を定量した。得られた結果を、全有機収率がゼロの数パーセントにあることから shadowing 効果を見直し検討した。

生成物の圧力効果

\* パーセント収率は C-C からの全有機収率に対する文献値を用いて計算した。



文献: 1) T. Smail and F. S. Rowland, J. Phys. Chem. 74, 456 (1970)

2) L. D. Spicer and A. A. Goudus, "Chem. Effects of Nuclear Transformations" IAEA, Vienna, 1965 Vol. 1, p. 185

7口ム酸カリウム系における反跳<sup>54</sup>Crの  
リテンションについて。

東教大理      〇池田 長生      鯨井 脩

1. 目的 さきに  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 - \text{K}_2\text{CrO}_4$  混合系について、粒度を一定にして、混合比を変えた場合の、中心金属置換収率とリテンションについて検討し、こゝからの量と混合比との間に、直線的な増減関係のあることを見出した<sup>1)</sup>。今回はこの研究をさらに進め、主として反跳<sup>54</sup>Crのリテンションについて考察を加えた。

2. 方法 粒度 200 ~ 250 mesh の  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  と  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  との結晶粉末を、いろいろの混合比に、機械的に十分混合した試料につき、立教 TRIGA-II 炉または原研 JRR-2 気送管で中性子照射し、前報(日化 23 年会)と同様にして実験を行った。

3. 結果と考察 図1, 図2にそれぞれリテンション(R)と中心金属置換収率( $\eta$ )の測定結果を示す。横軸はいずれも混合試料中の  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  のモル分率( $\alpha$ )である。リテンションは $\alpha$ の増大とともに直線的に減少し、中心金属置換収率は $\alpha$ に比例して増加しているが、こゝらの実験結果を説明するため、つぎのような機構を考へ、考察を行った。

この混合系において  $[\text{Cr}^*(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  などの中心金属置換生成物が生成することから、反跳<sup>54</sup>Crは  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  の結晶の外へ飛び出し得るものと考えられる。結晶外へ飛び出す反跳<sup>54</sup>Crの酸化状態は Cr(VI) よりもむしろ Cr(III) の可能性が大きいであろう。反跳効果で生成した  $\text{Cr}^*(\text{III})$  の消長は、

(i) 母体の  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  結晶粒子の外へ飛び出すことなく、 $\text{Cr}^*(\text{III})$  のままとリ込まれるか、または再結合して、 $\text{Cr}^*\text{O}_4^{2-}$  になる。

(ii)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  結晶の外へ飛び出し、隣接するほかの  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  粒子に作用する。

(iii)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  結晶の外へ飛び出し、隣接する  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  結晶に作用する。

このように考えることにより、実験結果をつぎのように説明することができた。

(i) の機構によるリテンションは、母体の  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  結晶中で、もともと  $\text{Cr}^*\text{O}_4^{2-}$  として生成した<sup>54</sup>Crとともに、母体結晶に関するリテンション値( $R_R$ )を与える。この値は図1において、 $\alpha$ を1に外挿して実験的に求めることができる。この値を home retention とよぶことにする。

(ii) の場合には反跳  $\text{Cr}^*(\text{III})$  は  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  の結晶粒子に置換したり、またはO原子と再結合して、 $\text{Cr}^*\text{O}_4^{2-}$  を生成しうる。混合物試料の単位質量あたりについて、反跳  $\text{Cr}^*(\text{III})$  の原子数、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$  のモル数をそれぞれ  $[\text{Cr}^*(\text{III})]$ 、 $[\text{K}_2\text{CrO}_4]$  とし、その反応によって単位質量あたりに生成する  $\text{Cr}^*\text{O}_4^{2-}$  のモル数を  $[\text{Cr}^*\text{O}_4^{2-}]$  とすれば、

$$[Cr^*O_4^{2-}] = a \cdot [Cr^*(III)][K_2CrO_4] \quad (1)$$

両辺を単位質量中の全放射性クロム原子数で割れば

$$R_v = a \cdot w \cdot [K_2CrO_4] = a \cdot w \cdot (1-x) \quad (2)$$

ここに  $R_v$  は隣接する  $K_2CrO_4$  結晶との相互作用にもとづくリテンション値で、いっしょに *visiting retention* ということができる。  $w$  は  $Cr^*(III)$  の放射化学収率である。実験的に測定されるリテンション値  $R$  は

$$R = R_h + R_v = (R_h + a'w) - a \cdot w \cdot x \quad (3)$$

すなわち  $x$  の増大とともに直線的に減少することを説明できる。

(iii) の場合は中心金属置換反応に関与するものであるが、混合物試料の単位重量あたり生成する置換生成物の原子数を  $\{[Cr^*(NH_3)_6]\}$  とすれば、

$$\{[Cr^*(NH_3)_6]\} = b \cdot [Cr^*(III)] \cdot x \quad (4)$$

両辺を単位質量中の全放射性クロム原子数で割ることにより、

$$\eta = b \cdot w \cdot x \quad (5)$$

すなわち  $\eta$  は  $x$  に比例して増大することが説明される。

以上の議論から、 $K_2CrO_4$  系における反応が  $Cr$  のリテンションは、1) 生成した  $Cr$  原子が、 $K_2CrO_4$  結晶中で結合を切らなかつたもの、および一旦結合を切ったが、生成した母体の  $K_2CrO_4$  結晶中で再結合すること起因するもの (*home retention*) のほか、2) 反応が  $Cr$  が母体の  $K_2CrO_4$  結晶粒子を飛び出し、これが周囲の  $K_2CrO_4$  粒子と相互作用することにもとづくもの (*visiting retention*) も重要な位置を占めるものと考えられる。

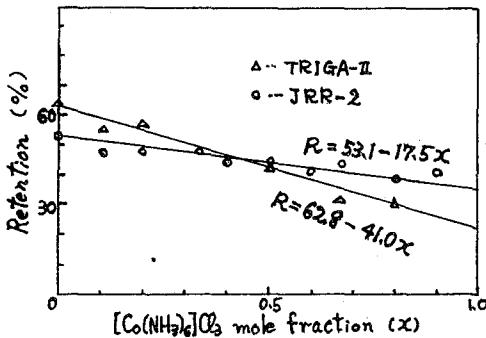


Fig. 1. Relation between retention and mixing ratio.

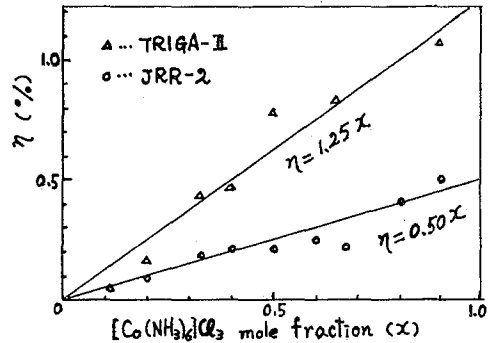


Fig. 2. Relation between central atom substitution yield and mixing ratio.

$^{57}\text{Ni}$  標識ニッケル錯体における EC および  $\beta^+$  壊変に伴う化学的效果

東北大・理 塩川孝信 ○吳 紹起 大森 巍

緒言

固体無機化合物のホットアトム化学において、intrinsic annealing 反応機構の解明は、極めて重要である。そのためには、これまでも興味ある結果が得られている壊変原子の化学的挙動を系統的に究明することが必要であると考えられる。 $^{57}\text{Ni}$  の EC および  $\beta^+$  壊変 (36 hr.) に伴う化学的效果に関しては、 $^{57}\text{Ni}$  標識ヘキサアンミンニッケル(II)錯体において、かなり高い  $^{57}\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  収率が得られ、さうに熱アニーリング反応によってその収率が增加することが認められた。今回は、これら研究をさうに進めて、エチレンジアミンおよびプロピレンジアミンを錯化剤に選び、それらの  $^{57}\text{Ni}$  標識ハロゲン化物錯体を用いて、壊変原子  $^{57}\text{Co}$  (270 d.) の化学的挙動を検討した。

実験

東北大電子ライナック最大 40 Mev  $\gamma$  線により照射した酸化ニッケルを濃塩酸に溶かし、陰イオン交換樹脂法により  $^{57}\text{Co}$  を分離した後、常法により  $^{57}\text{Ni}$  標識トリスエチレンジアミンニッケル(II) ( $^{57}\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$ ) およびトリスプロピレンジアミンニッケル(II) ( $^{57}\text{Ni}(\text{pn})_3^{2+}$ ) 錯体を合成した。ニッケル錯体は、ドライアイス温度で 26 日以上放置して  $^{57}\text{Ni}$  を壊変させた。 $^{57}\text{Co}$  標識化学種は、 $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{trans}-(\text{CoX}_2\text{L}_2)^+$ ,  $\text{cis}-(\text{CoX}_2\text{L}_2)^+$  ( $\text{X}$ : ハロゲン原子,  $\text{L}$ : en または pn) および  $(\text{CoL}_3)^{3+}$  について、陽イオン交換樹脂法 (Dowex 50W-X8, 0.9cm $\phi$  x 12cm, 100~200 $\times$  ヲッシュ, H 形) により分離し、それぞれ収率を求めた。

結果および考察

$^{57}\text{Ni}$  標識ニッケル錯体において、EC および  $\beta^+$  壊変によって生じた  $^{57}\text{Co}$  化学種の初期収率を表 I にまとめて示す。 $^{57}\text{CoL}_3^{3+}$  収率に関しては、1) エチレンジアミン錯体およびプロピレンジアミン錯体とも、外圍陰イオンが変化しても、収率はほとんど影響を受けない、2) 水和物 > 無水物、3) pn > en とする。 $^{57}\text{CoX}_2\text{L}_2^+$  収率は、値が小さく、 $\text{CoL}_3^{3+}$  収率のように系統的傾向は認められないが、すべての場合、トランス形の収率がシス形に較べ高い。

第 1 図に、 $(^{57}\text{Ni}(\text{pn})_3)\text{Cl}_2$  におけるアニーリング曲線を代表例として示す。水和物においては、比較的低温度における反応 (Stage I), アニーリングと共に脱水が起る領域 (Stage II), さうに親化合物の熱分解が起る領域 (Stage III) に分

類できる。一方無水物では, Stage I と Stage III のみが存在する。Stage I において水和物と無水物を比較した場合, 水和物の方がアニーリング反応が起りやすい。またエチレンジアミン錯体よりプロピレンジアミン錯体の方が, 水和物および無水物とも,  $^{57}\text{CoL}_3^{3+}$ -収率は高くなる傾向がある。しかし, いずれの場合も, アミン錯体におけるアニーリング曲線のように induction period を持たずに比較的短時間のうちに, プラトー値に達する。Stage II においては, アニーリング中の脱水反応が,  $^{57}\text{CoL}_3^{3+}$  収率を著しく増加させるという興味ある結果が得られた。

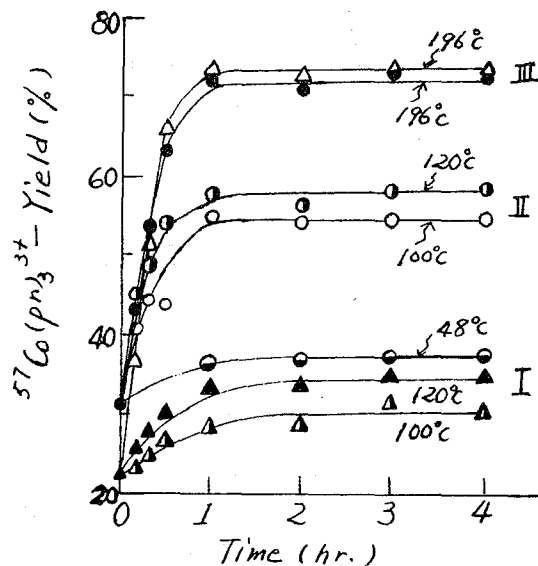


図1,  $[\text{}^{57}\text{Ni}(\text{pn})_3]\text{Cl}_2$  における  $^{57}\text{Co}$  のアニーリング反応  
 ○:  $[\text{}^{57}\text{Ni}(\text{pn})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 △:  $[\text{}^{57}\text{Ni}(\text{pn})_3]\text{Cl}_2$

表 I. 初期収率

化合物	$^{57}\text{Co}$ 標識化学種の収率 (%)			
	$\text{Co}^{2+}$	$\text{trans}-(\text{CoX}_2\text{L}_2)^+$	$\text{cis}-(\text{CoX}_2\text{L}_2)^+$	$[\text{CoL}_3]^{3+}$
$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$66.3 \pm 2.1$	$3.6 \pm 0.6$	$1.1 \pm 0.2$	$28.9 \pm 1.8$
$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$65.8 \pm 2.0$	$2.9 \pm 0.5$	$1.0 \pm 0.3$	$30.2 \pm 2.0$
$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{I}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$65.0 \pm 2.4$	$3.4 \pm 0.8$	$0.8 \pm 0.2$	$30.6 \pm 1.7$
$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$	$75.9 \pm 2.5$	$2.3 \pm 0.4$	$1.0 \pm 0.2$	$20.5 \pm 1.6$
$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Br}_2$	$77.1 \pm 2.6$	$2.8 \pm 0.5$	$0.7 \pm 0.2$	$19.2 \pm 1.1$
$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{I}_2$	$75.6 \pm 2.4$	$1.8 \pm 0.3$	$0.6 \pm 0.1$	$21.6 \pm 1.7$
$[\text{Ni}(\text{pn})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$64.7 \pm 2.2$	$2.5 \pm 0.4$	$0.8 \pm 0.1$	$31.7 \pm 1.8$
$[\text{Ni}(\text{pn})_3]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$63.0 \pm 2.1$	$2.8 \pm 0.3$	$1.0 \pm 0.2$	$33.1 \pm 2.0$
$[\text{Ni}(\text{pn})_3]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$62.8 \pm 2.1$	$3.0 \pm 0.4$	$1.1 \pm 0.2$	$32.8 \pm 1.7$
$[\text{Ni}(\text{pn})_3]\text{Cl}_2$	$73.1 \pm 2.5$	$1.8 \pm 0.3$	$0.8 \pm 0.1$	$23.5 \pm 1.6$
$[\text{Ni}(\text{pn})_3]\text{Br}_2$	$72.7 \pm 2.0$	$1.6 \pm 0.2$	$0.7 \pm 0.1$	$24.7 \pm 1.1$
$[\text{Ni}(\text{pn})_3]\text{I}_2$	$75.0 \pm 1.9$	$1.2 \pm 0.2$	$0.6 \pm 0.1$	$23.1 \pm 1.0$

1) T. Omori, S. C. Wu and T. Shiokawa, Radiochem. Radioanal. Letters, 3, 405 (1970)

コバルトアセチルアセトン錯体などの EC ホットアトム化学的  
および放射線化学的研究\*

(お茶の水女子大・理) 佐野博敏・岩上宏子

一般に放射壊変にともなうて生ずる“異常酸化状態”の生成機構については、親化学種よりもたかい酸化状態のものの生成に対しては、一応オージェ効果によつて説明されているが、親化学種よりもひくい酸化状態のものの生成についてはまだ不明の点が多いとされている。さきにわれわれは、“internal pressure”説がこれを説明するのに不適當であることを、 $K_6^{119m}Sn^{IV}(C_2O_4)_7 \cdot 4H_2O$  において  $^{119}Sn(II)$  の生成すること、<sup>1)</sup> および  $(Co, ^{57}Co)(acac)_3$  から  $(Fe, ^{57}Co)(acac)_3$  から EC 崩壊によつて  $^{57}Fe(II)$  の生成すること、<sup>2)</sup> からあきらかにした。その際、われわれは位酸化状態生成の機構として、EC 壊変にともなうオージェ過程により生じた分子または原子の励起状態を経て金属-配位子間の電荷移動が重要な役割を占めているのではないかと推測した。今回はこの考えにもとづいて、上述と類似の過程が放射線照射によつてもつくられるものと考えて、アセチルアセトンコバルト錯体その他について EC 壊変で生じた  $^{57}Fe$  および  $\gamma$  線照射により生じた銜化学種の X 線分光学的研究をおこなった。

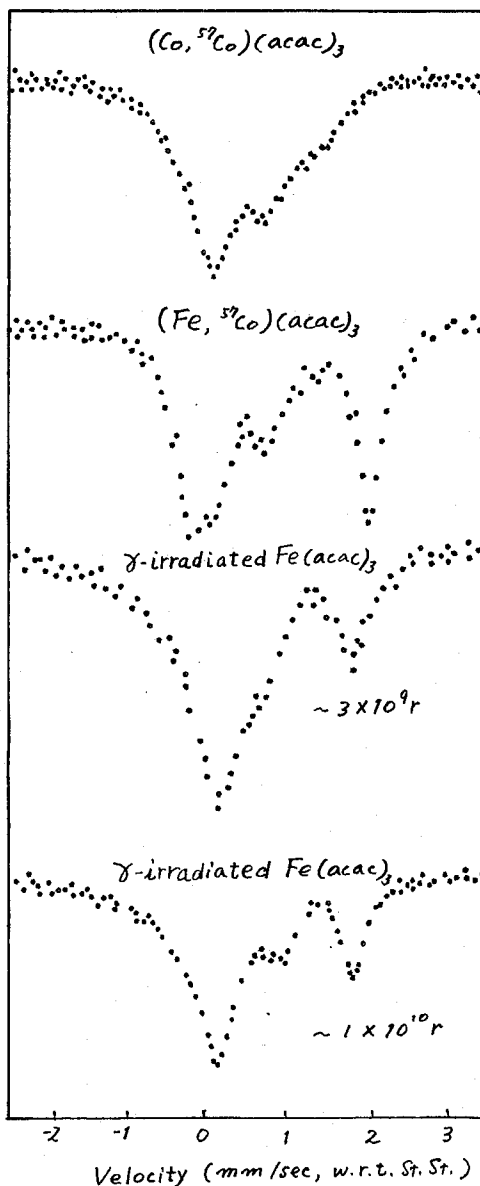
$^{57}Co$  化合物を線源とする X 線分光学的測定は、 $^{57}Fe$  を濃縮したステンレススチールを標準吸収体として、線源を液体窒素温度に保つておこなった。放射線分解させた試料はニッケルを吸収体として、 $^{57}Co(Cu)$  線源に対してやはり液体窒素温度に保つてスペクトルを観測した。測定器その他の諸条件は従来の報告の通りである。 $\gamma$  線照射によつて生成した気体については、照射後試料管内の気体をシリカゲルカラムおよび位化率検出器によるガスクロマトグラフ装置によつて分析した。

放射性壊変でみとめられる異常酸化状態については、これがホットアトム効果(この場合はオージェ・アフター効果)ではない場合も示されているので、コバルトアセチルアセトン錯体においてみられる  $^{57}Fe(II)$  の生成がホットアトム効果によるものかどうかを知るために、少量の銜アセチルアセトン錯体を混晶としてふくむコバルトアセチルアセトン錯体をつくり、これを吸収体として銜の存在状態を X 線分光学的に分析した。その結果、 $(Co, ^{57}Co)(acac)_3$  においてみとめられるような  $^{57}Fe(II)$  の存在はみとめられず、 $Fe(III)$  のアセチルアセトン錯体のピークのみであった。このことは  $(Co, ^{57}Co)(acac)_3$  における  $^{57}Fe(III)$  がホットアトム効果によつて生じたことを支持する。また  $(Fe, ^{57}Co)(acac)_3$  を線源として測定したスペクトルでみとめられる  $^{57}Fe(II)$  のピークも、これを吸収体

として観測した場合のスペクトルにはまったくあらわれず、この場合の  $^{57}\text{Fe}(\text{II})$  もホットアトム効果によると一考えられることがわかった。

$(\text{Co}, ^{57}\text{Co})(\text{acac})_3$  において生ずる  $^{57}\text{Fe}(\text{II})$  のスペクトルと、 $(\text{Fe}, ^{57}\text{Co})(\text{acac})_3$  における  $^{57}\text{Fe}(\text{II})$  のそれとでは、しかしながら形状が異なり、後者における方が四重分裂がいちじくしく大きい。これをさらにしらべるために、他のアセチルアセトン錯体とコバルト錯体との混晶についてメスバウアースペクトルを観測した。その結果、たとえば  $(\text{Al}, ^{57}\text{Co})(\text{acac})_3$  においては、ほぼ  $(\text{Co}, ^{57}\text{Co})(\text{acac})_3$  におけるスペクトルと類似した結果を得た。この理由についてはなお検討を待つている。

コバルト 60 による  $\gamma$ 線照射をした  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  について得られたメスバウアースペクトルは、 $(\text{Co}, ^{57}\text{Co})(\text{acac})_3$  のスペクトルよりも、むしろ  $(\text{Fe}, ^{57}\text{Co})(\text{acac})_3$  の方に近い形状を示している。また、封管内の試料から照射にもよって発生した気体としては、 $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , および  $\text{CO}_2$  などが検出された。この放射線分解の過程については、他の化合物の場合などとともに現在さらに検討中であるか、配位子の分解とともに中心金属の還元をもたらすような励起状態を経たと推測される。



\* 核  $\gamma$ 線共鳴の化学への応用, 第32報.

1) H. Sano, M. Kanno, Chem. Comm., 1969, 601.

2) 佐野, 菅野, 第13回放射化学討論会, 昭和44年10月, 名古屋.



溶液および凍結状態におけるホットアトム化学(才2報)  
 トリシアセチルアセトナトコバルト(Ⅲ)・有機溶液系  
 におけるスカベンジャー効果

2B-10

(東大理・化) ○富永 健・酒井 拓彦

**緒言** 錯化合物の溶液系におけるホットアトム反応の研究はきわめて少く、とくに錯化合物の有機溶媒溶液の照射に伴うホットアトム反応の研究例は従来ほとんど知られていない。讀者らは、(1)錯化合物の有機溶媒溶液系(および凍結系)におけるホットアトム反応の研究方法を確立し、これらの系における反応機構を解明するとともに、(2)たとえば、凍結有機溶媒中における溶質(錯体)の分散状態の研究などにホットアトム反応を応用する可能性を検討することを目的として系統的な研究に着手し、予備的な結果を報告した<sup>1)</sup>。その結果は、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ を固体中中性子照射後有機溶媒に溶解した場合にも<sup>2)</sup>、また $\text{Co}(\text{acac})_3$ のベンゼン溶液(および凍結溶液)を照射した場合にも、溶液中での再結合反応(thermal reactions)による $^{60}\text{Co}$ のretention値の増加がみとめられるが、この反応はFe(Ⅲ)塩をスカベンジャーとして予め添加すれば抑制されることを示している<sup>1)</sup>。

本報では $\text{Co}(\text{acac})_3$ ベンゼン溶液系においてFe(Ⅲ)のほかCu(Ⅱ)、Co(Ⅱ)などの金属塩のスカベンジャー効果を検討し、またベンゼン以外の有機溶媒系でのホットアトム反応を研究した。さらに、凍結溶媒中の分散状態の研究への応用に先立ち、室温において $\text{Co}(\text{acac})_3$ ベンゼン溶液と固体 $\text{Co}(\text{acac})_3$ の混合系におけるホットアトム反応を検討した。

**実験方法**  $\text{Co}(\text{acac})_3$ の溶液試料および溶液・固体混合系試料とTRIGA II型原子炉で室温で5分間熱中性子照射(熱中性子束 $5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec.}$ )した。照射すべき溶液中には種々な量の $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2$ などの金属塩をスカベンジャーとして予め添加した。照射した試料は $\text{Co}^{2+}$ を含むEDTA水溶液による溶媒抽出法(ベンゼン溶液系)<sup>1)</sup>、または $\text{Co}^{2+}$ を含む水溶液と混合した後陽イオン交換法(エタノール、酢酸溶液系)により分離を行い、 $^{60}\text{Co}$ のretention値

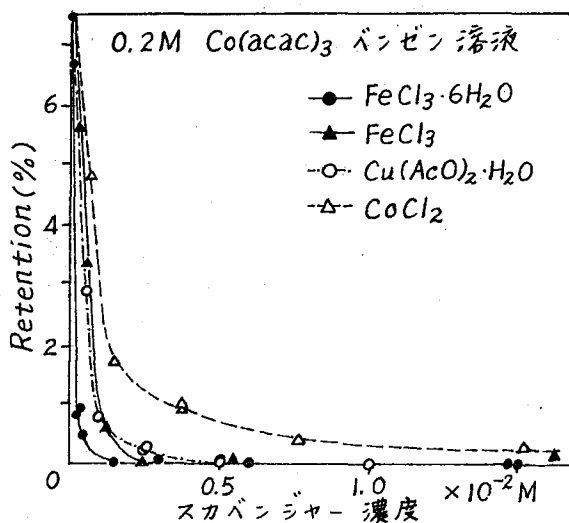


図1.  $\text{Co}(\text{acac})_3$ ベンゼン溶液のスカベンジャー曲線

( $^{60}\text{Co}(\text{acac})_3$  の回収) を求めた。

**結果** (1) 図1に示すように、 $0.2\text{M}$   $\text{Co}(\text{acac})_3$  ベンゼン溶液に  $5 \times 10^{-3}\text{M}$  (ベンゼンに対するモル比  $4 \times 10^{-4}$ ) 程度の  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$  塩を添加すると溶液中の thermal reactions は完全に降かれ、retention 値はほとんど  $0\%$  となる。このように金属塩が hot reactions と二次的 thermal reactions を区別するためのスカベンジャーとして有効であることが明らかになった。またこれによって核変換に伴う  $\text{Co}(\text{acac})_3$  ベンゼン溶液中での結合の解裂はほとんど  $100\%$  に達するものと推定される。

(2) 酢酸溶液系では金属塩を添加しなくても retention 値は  $0\%$  に近いが、これは酢酸イオンの  $\text{Co}$  への配位に関係があると思われる。エタノール溶液系では、ベンゼン溶液系と同様に金属塩によるスカベンジャー効果がみとめられた。

(3)  $\text{Co}(\text{acac})_3$  のベンゼン溶液・固体混合系で、両相の混合比に伴う retention の変化を溶液相の種々のスカベンジャー濃度について測定した(図2)。溶液相と固相が互いに独立に相互作用がないと仮定すると、混合系の retention は純粋な各相の retention と混合比から求められ、図2のAは溶液相がスカベンジャーを含まぬ場合、Bは溶液相が十分なスカベンジャーを含む場合の各理論曲線に相当し、種々のスカベンジャー濃度の混合系の retention の実測値はすべてA, B両曲線の間に分布する筈である。しかし実測値の一部はこの範囲外に分布しており、実際には溶液・固相の界面を通じて両相間に相互作用があることを示唆している。また十分なスカベンジャーを含む場合の実測曲線Cは  $\text{Co}(\text{acac})_3$  の溶解度付近で横軸に接し、retention は固体の析出とともに急激に増加することがみとめられる。

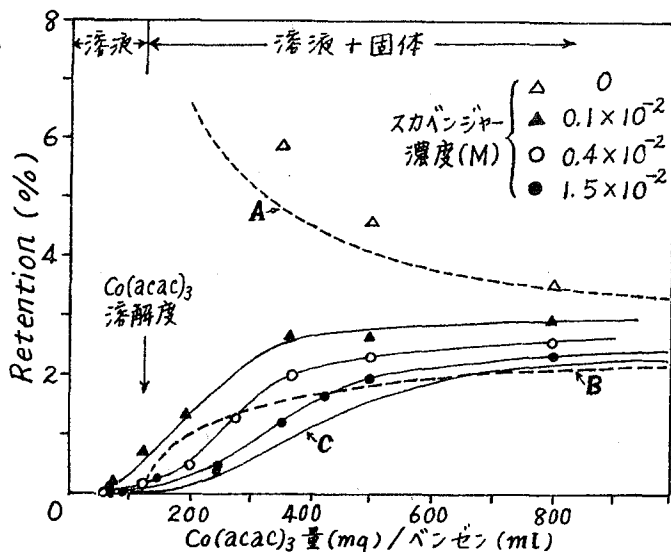


図2.  $\text{Co}(\text{acac})_3$  ベンゼン溶液と  $\text{Co}(\text{acac})_3$  固体の混合系における Retention の変化 (スカベンジャー:  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )

1) T. Tominaga, K. Fujiwara, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 2279 (1970)

2) 演者は 1962年に  $\text{CoL}_3$  型錯体 (L: ジメチルグリオキシム) の固体を照射した後溶解して分離する際に、水溶液中での再結合反応のため錯体としての  $^{60}\text{Co}$  の回収が増加すること、および再結合反応は予め  $\text{Co}^{2+}$  を添加すれば抑制されることを報告している。

(N. Saito, T. Tominaga, H. Sano, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1739 (1962).)

名大理 山寺秀雄, 古川路明, O佐々木研一

$d\text{-[Ru(phen)}_3\text{](ClO}_4\text{)}_2$  をニトロベンゼンなどに溶解して原子炉で照射した場合、 $^{103}\text{Ru}$  でラベルされた  $d$  形錯体と  $l$  形錯体が生ずることを報告した<sup>1)</sup>。その際、生成した  $^{103}\text{Ru}$  の  $d$  形錯体への分布率  $D_d$  の内で  $l$  形錯体への分布率  $D_l$  よりも過剰の分はターゲット物質の  $d$  形を選択的に保存して生じたリテンションとして立体配置保存性リテンション  $R_c (=D_d - D_l)$  と定義した。また、その残りとも  $D_l$  はともに無選択的に生じたリテンションとして立体配置非保存性リテンション  $R_n$  と定義した。これら  $R_c, R_n$  は照射時の錯体濃度に依存しなかったことから、錯体については1分子的な反応によっていると考えた。本報告ではさらに錯体溶液にベンゼン、ジフェニルオキサゾール(PPO)、四塩化炭素、1,10-フェナントロリンをそれぞれ加えて行なった実験の結果について述べる。

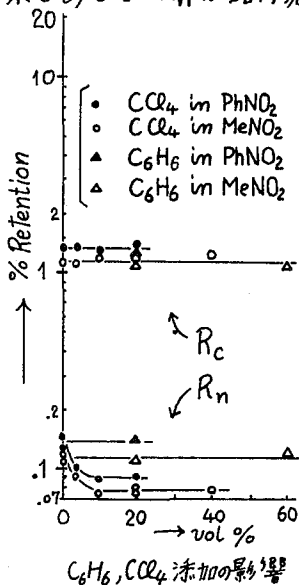
**【実験】** **照射試料**： $d$ 形錯体：酒石酸アンチモニルカリウム(光学分割剤)による沈殿操作3回、過塩素酸塩として水から再結晶1~2回。ニトロベンゼン：塩基性アルミナカラム通過。ニトロメタン：空気を通じて還留し、蒸留の後塩基性アルミナ通過。ベンゼン、四塩化炭素：1回蒸留。PPO：シンチレーショングレードの市販品。1,10-フェナントロリン：ベンゼンから再結晶(水を除去)。**照射**：KUR slant exposure tube (5MW,  $\phi_m: 10^{12} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ , 25分間照射), 及び exposure tube No2 (E-2) (5MW,  $\phi_m: 10^{11} \text{ n. cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ , 18時間および42時間照射)。**分離**：前報<sup>1)</sup>と同様塩基性アルミナカラム通過、及び酒石酸アンチモニルカリウムによる光学分割の沈殿繰返し。**放射能測定**：分離前の全放射能： $3\phi \times 3\phi$  NaI(TL)-TMC 400 Ch.PHA.により照射容器ごと距離20~30cmで測定。分離後：ウェル型  $1\frac{3}{4}\phi \times 2\phi$  NaI(TL)-富士通シングルチャネルP.H.A. (AN12)により溶液2ccを測定。いずれも $^{103}\text{Ru}$ の498keV  $\gamma$ 線の光電ピークの計数率を求めた。計数条件の較正は同時に照射した錯体結晶の計数率の対照によった。

**【結果と考察】** ベンゼン、PPOの添加の影響はみとめられなかった(図-1,2)。四塩化炭素、1,10-フェナントロリンの添加の影響は、立体配置非保存性リテンション  $R_n$  に対してのみみとめられ、保存性リテンション  $R_c$  に対してはみとめられなかった(図-1,3)。このことは、少なくともこれらの実験条件下では立体配置保存過程( $R_c$ に寄与する反応過程)には添加剤との相互作用の影響がないことをいみする。また、(図-4)のように、1,10-フェナントロリンの添加によって  $R_n$  が錯体濃度に依存する場合にも、 $R_c$  は錯体濃度に依存しないことから、前報と同様に、立体配

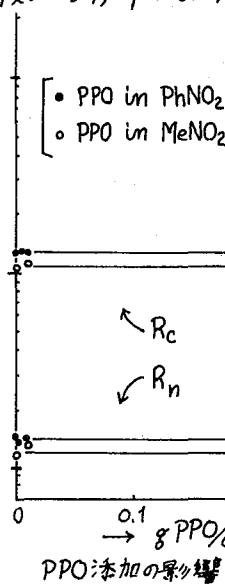
置保存過程については $^{103}\text{Ru}$ 化学種と別の錯体との相互作用の影響はみとめられなかった。しかし、 $R_c$ は各溶媒系に固有の異なる値をとるところから、 $^{103}\text{Ru}$ 化学種と溶媒との相互作用は配置保存過程に含まれているようである。以上のことから、 $R_c$ は結合を結果的に切らないような反跳の確率の下限を示すものと考えられる。配置保存の過程には溶媒との相互作用が含まれるので、 $R_c$ は厳密な意味で一次リテンションとすることは出来ないが、ここで用いた各溶媒系についての一次リテンションの下限とみまわることが出来る。

$R_n$ は四塩化炭素の添加によって減少し(図-1)、1,10-フェントロリンの添加によって著しく増加した(図-3,4)。これは四塩化炭素もしくはその分解生成物がスキャベンジャーとして作用し、一方フェントロリンは $^{103}\text{Ru}$ を含むフラグメントと反応して錯体を再合成するためと考えられる。いずれの場合にも、 $R_n$ のみが変化しているところから、フラグメントと添加剤との反応が始まるまでにフラグメントは選択的にd形錯体に戻れない状態になっていることがわかる。四塩化炭素添加によって $R_n$ の抑制が起ることは、 $R_n$ の中に一次リテンション以外のリテンションが含まれていることを意味する。なお、フェントロリン存在下では加熱により $R_n$ が増加する(図-3の-----, ----)ので、照射後特に加熱しなかつた試料の $R_n$ についても、照射温度の影響をうけている筈である。

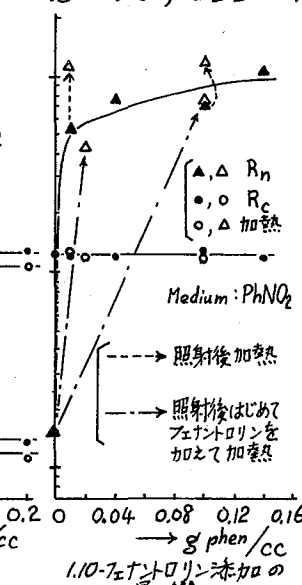
(図-4)は一定濃度のフェントロリンの存在下で、錯体濃度を変えて照射した結果である。 $R_n$ は錯体濃度に依存するように見えるが、理由は明らかではない。



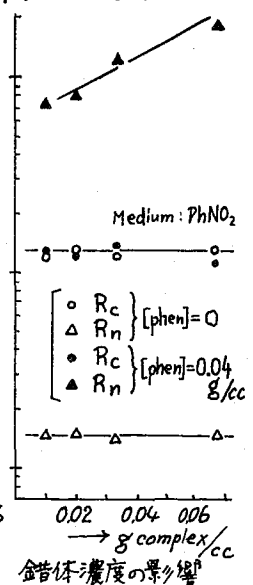
(図-1)



(図-2)



(図-3)



(図-4)

1) 佐々木, 山寺, 石森, 奥野.

第12回放射化学討論会, 熊本 (1968)

(原研)

○工藤博司 天野 旭

## 1. 目的

$\alpha$ -銅フタロシアニン ( $\alpha$ -CuPc) は、芳香族有機溶媒による処理、真空中での昇華などによって、 $\beta$ -CuPc の長い針状結晶に成長する性質を有している。この結晶形転移は、 $250^\circ\text{C}$  以上での加熱によっても起るものであり、 $\alpha$ -CuPc における反跳原子の熱アニーリング実験を実施するにあたっては、特に注意を払う必要がある。

CuPc における反跳原子の熱アニーリング実験は、既に吉原・海老原<sup>1)</sup> によっておこなわれたものであるが、熱アニーリング過程での  $\alpha \rightarrow \beta$  結晶形転移に留意して、CuPc における反跳原子の挙動を再検討してみた。その結果、結晶形転移にともなう結晶の内部エネルギーの変化が、反跳原子の熱アニーリング過程に大きな影響を与えていることが判明した。

## 2. 実験

$\alpha$ -CuPc は市販 (大日本インキ社製) の粉末結晶を、濃硫酸 (95%) に溶解し、再結晶したものを用了。  $\beta$ -CuPc は、 $\alpha$ -CuPc を  $300^\circ\text{C}$  で 5 時間加熱し、 $\beta$ -形に転移させたものを主として用い、比較のために、ベンゼンで処理し、 $\beta$ -形に転移させたものをも用了。

熱中性子照射は、JRR-2 の気送管 (熱中性子束:  $5.5 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ ) を用い、ドライアイス温度で 10 秒間おこなった。原子炉照射の効果を検査するための試料については、原子炉温度で 20 分間あるいはドライアイス温度で 4 分間の熱中性子照射をおこ

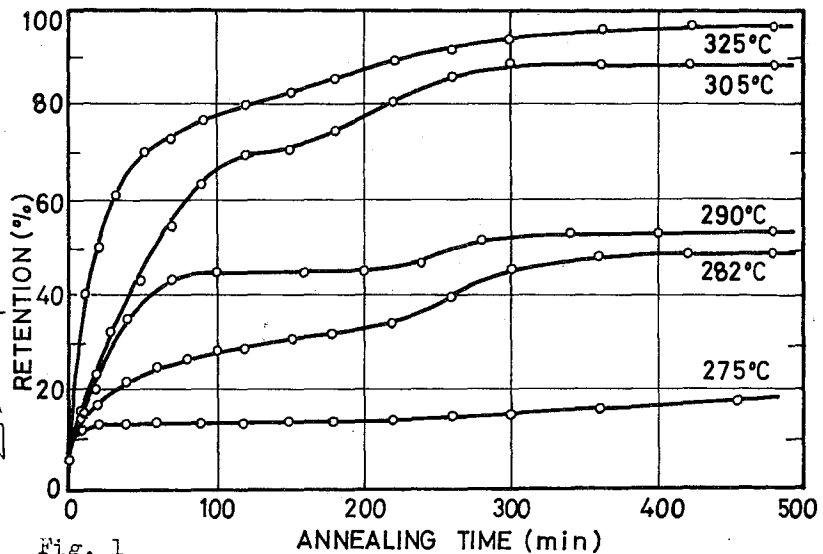


Fig. 1

なった。γ線照射には、 $^{60}\text{Co}$ 線源 ( $4.6 \times 10^5 \text{ R/hr}$ ) を用いた。

熱アニーリングは温度の変動を1%以内に制御した電気炉を用いておこなった。

化学分離は試料を濃硫酸に溶解する方法によっておこない、γ線の測定によってリテンション値を求めた。

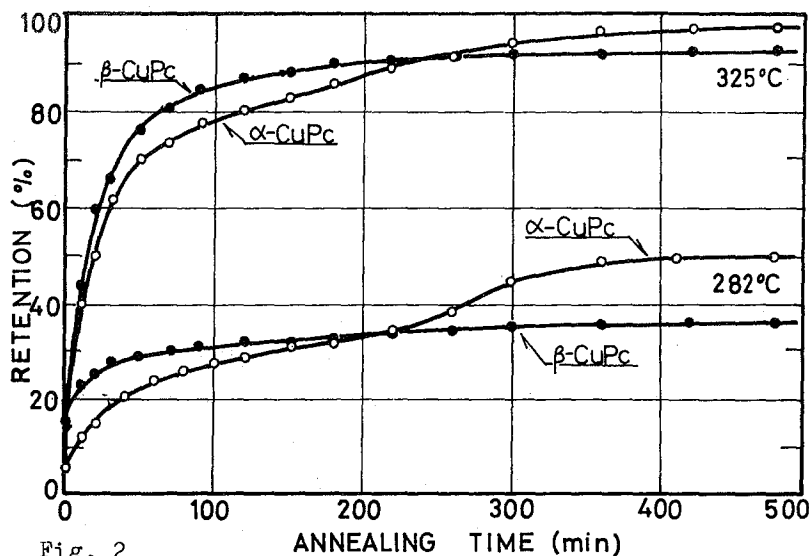


Fig. 2

### 3. 結果および考察

Fig. 1 に、 $\alpha\text{-CuPc}$  の等温熱アニーリング曲線を示した。図からも明らかのように、従来の実験で得られていた単調な曲線ではなく、変曲点の存在が認められる。この変曲点の位置は、加熱温度の上昇とともに短時間傾斜に移動している。 $\beta\text{-CuPc}$  で得られる等温熱アニーリング曲線との比較を Fig. 2 に示した。ここで用いた  $\beta\text{-CuPc}$  は、同一試料 ( $\alpha\text{-CuPc}$ ) を加熱によって  $\beta$ -形に転移させたものである。 $\alpha\text{-CuPc}$  の等温熱アニーリング曲線は、初期段階では  $\beta\text{-CuPc}$  のそれよりも遅い反応を示しているが、変曲点付近での立上がり以後は、逆に  $\beta\text{-CuPc}$  のプラトー値よりも高いプラトー値に達している。

Fig. 1 に示される曲線を解析したところ、二種類の反応の合成曲線であることが判明した。一つは、 $\beta\text{-CuPc}$  で見られる曲線に類似したものであり、他の一つは、結晶形転移の効果をその過程に含むと考えられる曲線である。これらの曲線の速度論的解析をおこなうとともに、アニーリング反応および結晶形転移反応の活性化エネルギー、結晶形転移にともなう内部エネルギーの変化などについても検討を加えた。

次に、結晶の内部エネルギーの変化と関連して、中性子照射による結晶中へのエネルギー蓄積の効果について検討した。 $\text{CuPc}$  を予め長時間原子炉で照射し、生成放射能の減衰後改めてドライアイス温度で短時間の中性子照射をおこなった場合について、等温熱アニーリング曲線を求めた。このような処理を施さない場合と比較したところ、二興味深い現象が認められた。

1) K. Yoshihara and H. Ebihara, J. Chem. Phys., 45, 896 (1966)

フタロシアニン錯体の反跳反応および  
A-リング反応に関する理論的考察

東北大理 吉原 賢一  
原研 工藤 博司

フタロシアニン錯体の反跳反応およびA-リング反応に関して従来数多くの実験がなされている。これはフタロシアニンが多くの金属と錯体を作り、かつ結晶形に関する知見も多し、物理化学的ないし物性的な基礎データも多いためである。この系は非常に対称性のよい分子であって中心に金属原子が位置しており、安定なものが多い。われわれは数年前からフタロシアニン錯体における反跳原子の化学的挙動を研究して来た。この系における反跳反応およびA-リング反応のデータから固体中における反跳原子の挙動についての考察をなしたので報告する。

De-energizing process における reactivity

気相系において Estrup と Wolfgang は Estrup-Wolfgang の式であらわされるような slowing down - reaction の過程を記述している。固相系においては気相系におけるような slowing down の過程は成立せず、全体として強い cage の影響のもとに反応が進行するものと考えられる。このさい反応としては cage 内での hot reaction, thermal reaction などを考える必要があり、さらに凍結された radical がどのように行動するかをも考えなくてはならない。しかしここでは第一近似的な取扱いに限る。

ある特定の反応について反応確率を  $P_n$  とすると

$$P_n = \int a P(E) N(E) dE \quad (1)$$

である。ただし  $a$  は interaction parameter,  $P(E)$  はエネルギー  $E$  における作用確率,  $N(E)$  はエネルギー  $E$  の原子の個数である。interaction parameter  $a$  は reactant 相互の geometry などに左右される。

固体中の cage effect が強い場での反応を解明するための有力な手がかりとしては、最近吉原と工藤が提出した In EDTA 錯体における yield curve があり、ある特定のエネルギーのところに立上り、それを appearance energy があることである。In EDTA 錯体におけるこの curve はフタロシアニン系錯体にも適用できるであろうことが知られている。これらから考察して cage としては少なくとも2種類のもの仮定する必要がある。一つは cage of original site であり、この場における反応は非常に合成的な性質の強いものであることが仮定される。この cage を逃れたエネルギーの高い反跳原子は最終的には cage of

track end において周囲の分子あるいはフラグメントと反応する。このような cage 内反応の特色は従来ほとんど考察の対象となっていないが、ここではこれらの cage の性質を含め考察する。

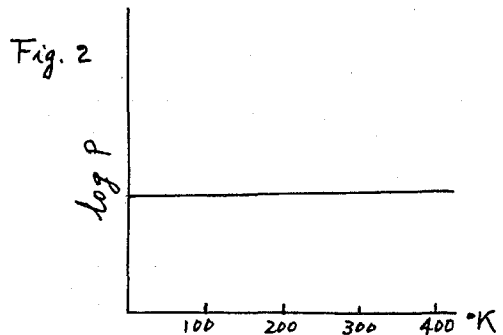
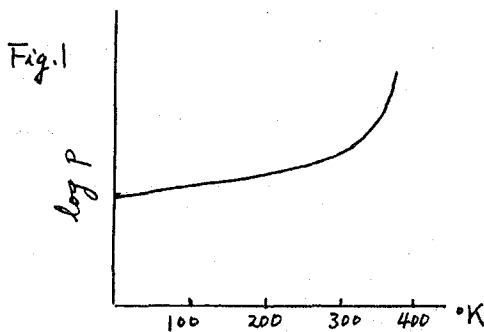
### Thermal process と温度との関係

Hot process は温度や scavenger の影響を受けず、thermal process はこれらの影響を受けるものといわれているが、固相においては原子の動きが制限されるために特別の場合を除いては反跳反応は温度や scavenger の影響を受けることが少ない。フタロシアニン銅あるいは亜鉛の場合は  $\beta$  型結晶が温度の影響が見られる少数例がある。ここでは反跳原子が冷却寸前のところで周囲の攪乱された場どのように反応するかを考察した。最終段階での温度の低下は  $t^{-2}$  に比例するものと仮定した。熱伝導度の大小によって温度の下り方が影響されるが、周囲の温度は反応に関与する温度の持続する時間に何らかの影響を与える。

反応進行度の温度依存性を計算した結果を Fig. 1 と Fig. 2 に示す。Fig. 1 は原子のエネルギーが低いところで起る反応の場合を示し、 $0.03 \sim 0.05 \text{ eV}$  程度とり、Fig. 2 はもう少し高いところで起る反応の場合を示し、 $0.6 \sim 1.5 \text{ eV}$  程度にとっている。Fig. 1 では温度依存性がみられるが、Fig. 2 では通常の温度範囲では温度依存性がみられない。ここでは原子自体のエネルギーの変化のみを考え、周囲の分子の状態は固定して考えられているが、実際には周囲の分子の動きも問題となり、geometrical factor の変化なども考えられると複雑になるものと思われる。

### Annealing と frequency factor

フタロシアニン錯体のアニーリング反応において Stage I と Stage II のアニーリング反応があるが、frequency factor は非常に広い範囲で変化している。Vand-Primak の解析では  $E = kT \ln Bt$  (ここで  $B$  は frequency factor に相当する) であらわされ、活性化エネルギーは frequency factor の大きい程大きい傾向が見られる。frequency factor については理論的にも検討の余地が多い。この点を取り上げて考察した。





福岡大 理  
九大 理

○ 氏本 菊次郎  
高 島 良正

(緒言) リン-イオウ系化合物を原子炉内で中性子照射すると、熱中性子により $^{31}\text{P}(n, \gamma)^{32}\text{P}$ 、高速中性子により $^{32}\text{S}(n, p)^{32}\text{P}$ 反応で $^{32}\text{P}$ を生じる。ゆえに核反応形式の異なる二種のホットアトム反応を、同一環境のもとで観察することができる。

しかし高速中性子による $^{32}\text{S}(n, p)^{32}\text{P}$ 反応を主として生じさせるために、試料をカドミウム箔で包んで原子炉照射するとき、二つの問題点が生じる。(1) カドミウム箔で熱中性子を遮蔽しても、熱外領域の中性子に対するカドミウムの吸収断面積は小さいので、熱外領域の中性子による $^{31}\text{P}(n, \gamma)^{32}\text{P}$ 反応によって生じる $^{32}\text{P}$ の割合はかなり大きい。この割合は、原子炉内での完全な中性子スペクトルと、そのエネルギー範囲における $^{31}\text{P}(n, \gamma)^{32}\text{P}$ 反応の励起関数のデータが不完全であるため、実験的に定めなければならない。(2) カドミウムの中性子捕獲 $\gamma$ 線によって、試料中に生じた $^{32}\text{P}$ フラグメントがアニーリングを受ける。この $\gamma$ 線アニーリングの効果を推定しなければ、核反応形式のちがいが反跳化学種の分布に及ぼす影響を、純粋に検討することができない。

これらの問題点をふまえた上で、リンとイオウ原子のみからなる四種の硫化リンを試料として原子炉照射し、 $^{32}\text{P}$ 反跳化学種を溶媒抽出法とイオン交換クロマトグラフ法を用いて分離するとき、次の問題点が生じた。(3) 照射試料中の $^{32}\text{P}$ 反跳化学種は無担体もしくはそれに近い状態にあるので、上記の湿式分析法を用いると特異な挙動を示すものがあり、非放射性的担体を相当量添加することによって、その挙動は正常に復する。我々はこの現象を“キャリアー効果”と呼ぶ。

(実験) 試料と原子炉照射; 四種の硫化リン( $\text{P}_2\text{S}_3$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{P}_2\text{S}_7$ ,  $\text{P}_2\text{S}_{10}$ )は文献に従って合成した。(1)の問題を検討する試料として、市販品特級試薬の $\text{KH}_2\text{PO}_4$ と $\text{K}_2\text{SO}_4$ をそのまま用いた。いずれの試料もポリエチレンカプセルに詰め、その外部を厚さ0.5mmのカドミウム箔で二重に包んだものと、カドミウム遮蔽を施していないものを、京大原子炉実験所KUR, Pn-3において、2MW運転時に15分間または5MW運転時に6分間ドライアイス温度で照射した。試料の受けた $\gamma$ 線量を推定するために、プラスチック線量計を同封した。 $^{31}\text{P}(n, \gamma)^{32}\text{P}$ と $^{32}\text{S}(n, p)^{32}\text{P}$ 反応によって生じる $^{32}\text{P}$ の割合; 前述の照射でえられた $\text{KH}_2\text{PO}_4$ と $\text{K}_2\text{SO}_4$ の一定量を精秤し、前者は $\bar{n}=4$ のポリリン酸混合物を含む溶液に、後者は $\text{KH}_2\text{PO}_4$ を担体として含む溶液に溶解した。これらの溶液の一定量を試料皿中で蒸発乾固し、53 mg/cm<sup>2</sup>のアルミニウム吸収板を付けた端面型G.M.カウンターで $^{32}\text{P}$ の放射能を測定した。 $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線

によるアニーリング；カドミウム遮蔽を施さず原子炉照射した試料の一部をとり、ドライアイス温度で<sup>60</sup>Coのγ線を照射した。総線量は約 $7 \times 10^6 R$ である。

反跳化学種の分離；照射試料は50 ml の二硫化炭素と0.1M酢酸アンモニウム溶液を含む分液漏斗中で、10°C以下で5分間振とうした後、二層が分離するのを待って不溶性物質をろ別した。酢酸アンモニウム溶液には、 $P_4S_3$  および  $P_4O_6S_4$  のアルカリ加水分解生成物を担体としてそれぞれ0.1mg P/ml含むもの(MC-I)、またはこの担体の他にジ、トリ、テトラケスリン酸ナトリウム混合物を0.1mg P/ml添加したもの(MC-II)も用いた。これらの二相の<sup>32</sup>Pの放射能測定は、前述のG.M.カウンターで行なった。水相に抽出された<sup>32</sup>P反跳化学種は、 $0.9 \phi \times 20 \text{ cm}$  の酢酸型陰イオン交換樹脂Dowex 1-X8のカラムにつけ、0.2M酢酸アンモニウム(300 ml) - 0.5M酢酸アンモニウム溶液の組合せによるGradient-Elution法で分離した。溶出液は5 ml フラクシオンに分取して950 ml集め、未だ吸着されている化学種は4M塩酸で溶出した。各フラクションの放射能は試料皿中で乾固した後、低バックグラウンド放射能自動測定装置によって測定した。

(結果と議論) 問題点(1) および(3)の検討結果の一部を、表1, 2表に示す。

表1 二種の核反応で生じる<sup>32</sup>Pの割合 (KUR,  $P_n-3$ )

	2MW	2MW	5MW	5MW
P/ <sup>32</sup> P	$34.5 \pm 0.4$	$32.6 \pm 0.3$	$34.7 \pm 0.3$	$34.2 \pm 0.3$
S/ <sup>32</sup> P	$1.05 \pm 0.01$	$1.01 \pm 0.04$	$1.02 \pm 0.02$	$1.00 \pm 0.01$
S <sub>α</sub> / <sup>32</sup> P	$1.97 \pm 0.02$	$2.08 \pm 0.02$	$1.54 \pm 0.02$	$2.16 \pm 0.02$
S/P	$0.0598 \pm 0.0007$	$0.0646 \pm 0.0002$	$0.0451 \pm 0.0005$	$0.0633 \pm 0.0002$

P, S は <sup>31</sup>P(n,γ)<sup>32</sup>P, <sup>32</sup>S(n,p)<sup>32</sup>P の反応で生じる<sup>32</sup>Pの量, α はカドミウム遮蔽がある場合を示す。

表2 種々の条件下で水相に抽出された<sup>32</sup>Pの百分率

カドミウム遮蔽	なし		あり	
	なし	なし	なし	なし
担体	なし	なし	なし	なし
$P_4S_3^a$			77.9 ± 1.0	69.1 ± 0.8
$P_4S_3^b$	43.7 ± 0.5	45.3 ± 0.6	72.3 ± 0.7	69.2 ± 1.1
$P_4S_5^a$	92.5 ± 1.0		96.0 ± 1.3	96.3 ± 1.3
$P_4S_7^a$	92.8 ± 1.1		97.5 ± 1.4	97.4 ± 1.3
$P_4S_{10}^a$			93.4 ± 1.3	89.2 ± 1.5
$P_4S_{10}^b$	90.9 ± 1.3	91.3 ± 1.3	92.6 ± 1.4	95.4 ± 1.5

a ; 5 MW で 6 分間, b ; 2 MW で 15 分間照射。

c ; <sup>60</sup>Co-γ線を照射。

2, これらの因子を考慮した上で、緒言における目的について検討する。

表1表から、カドミウム遮蔽を施した場合に $P_4S_3$ で最小限54%の<sup>32</sup>Pが、<sup>32</sup>S(n,p)<sup>32</sup>P反応で生じる。プラスチック線量計では誤差が大きいが、カドミウム遮蔽がある場合と約 $7 \times 10^6 R$ のγ線が余分に試料に吸収される。表2表において、反跳化学種の水溶性部分を水相に抽出する操作にも"キャリー効果"が見受けられる。イオン交換分離の結果と関連し

東大 教養 松浦=郎 ○林清科 小林喜光

緒言: 縮合リン酸ナトリウムのホットアトム化学の研究中, 反跳 $^{32}\text{P}$ 生成物の化学種が標的物質の状態に依存し,  $^{32}\text{P}$ の酸化状態は原子炉内の $\gamma$ 線によって著しく左右されることが判明した。まず結晶形のトリポリリン酸ナトリウム(6水塩)を標的物質にした場合, 50%近くの $^{32}\text{P}$ がオルトリン酸化学種として検出されたがその酸化状態はほとんど五價であった。それと異なり平均重合度 $\bar{P}_n$ のかなり高いガラス状リン酸ナトリウムを標的物質にした場合ほんの10%ぐらいの $^{32}\text{P}$ がオルトリン酸塩として検出されたがこの中には50%近くも三價の $^{32}\text{P}$ が含まれていた。これらの差異は結晶状とガラス状の構造上のちがいが $\gamma$ 線の影響により反跳 $^{32}\text{P}$ 生成物に反応をおよぼしたと考えられる。

先き(オ13回)の放射化学討論会では水溶液中における $\gamma$ 線の反跳 $^{32}\text{P}$ 生成物におよぼす影響, 主として水の $\gamma$ -radiolysisにより生成したHとOHラジカルの次亜リン酸と亜リン酸化学種に相当する反跳 $^{32}\text{P}$ 生成物に対する酸化作用を報告した。今回の研究は引き続きガラス状縮合リン酸ナトリウム, 主としてグラハム塩又は二價の遷金属やハライドをドーパしたグラハム塩を標的物質とし $\gamma$ 線によって生成したガラスマトリックス中の色中心と反跳 $^{32}\text{P}$ の相互作用を調べた。

実験: 標的物質に使ったリン酸ガラスは電気炉内で800°C, 3時間加熱して製成し, 京都大学原子炉の気送管と傾斜照射孔で中性子照射を行った。原子炉内の $\gamma$ 線量はグラハム塩の着色度で検出し同時にシウ酸水溶液で比較測定した。グラハム塩を60°C $\gamma$ 線で分離実験を行った結果色中心の着色度, 即ち10mmでの吸光度は吸収したエネルギー量と直線性をたもち, Beerの法則にしたがう。

照射後固体試料は $\text{N}_2$ 気流中で6NHClで加水分解しすべてオルトリン酸になった後でイオン交換クロマトグラフィ法で酸化状態のことなる $^{32}\text{P}$ 化学種の分離を行った。

結果: (1)平均重合度 $\bar{P}_n$ の異なるリン酸ガラスを傾斜孔で20分照射しその反跳 $^{32}\text{P}$ の分布を調べた結果, グラハム塩から $\bar{P}_n=20, 10, 6$ と小さくなるにつれて $\bar{P}_3$ の収率が減少し $\bar{P}_5$ の収率が増加す。又平均重合度に関係なく放射能の99%近くが $\bar{P}_3$ と $\bar{P}_5$ の化学種として検出され,  $\bar{P}_3$ の収率は非常に低くわずか1%ぐらいである。一方原子炉内 $\gamma$ 線によって生成した色中心の吸収極大はグラハム塩

が510 mμで、 $\bar{n}=20, 10, 6$ と平均重合度が減少するにつれて波長の短い方にシフトすると同時にその吸光度も著しく弱くなる(表1)。

(2) グラハム塩を氣送管で15秒, 30秒, 1分, 2分と照射した結果、 $\rho$ は相変わらず1%近くしか検出できなかった。 $\beta$ の収率は最初徐々に増えていくがその後又減出し、これに対して $\delta$ の収率は徐々に減少していきその後又増えていく(表2)。一方グラハム塩の子線によって現われる510 mμの吸収極大は、原子炉内での被曝時間と共に増大する(表2の $E_T$ として示した)。

(3) 二價の遷移金属  $Mn$  と  $Ni$ 、又は  $I^-$  をグラハム塩にドーピングし原子炉内同時に照射した結果、 $Ni$  ドーピングの試料はあまり変らないうが  $Mn$  と  $I^-$  をドーピングしたグラハム塩は純粋のグラハム塩よりも10%以上 $\beta$ が少なくなった、特に  $I^-$  を5%近くもドーピングすると510 mμの吸収が完全に消えて、 $I^-$  に相当する吸収が370 mμに生ずる。又これら原子炉で照射したガラスを200°Cで30分ぐらリアニールするとほぼ赤色が消失し同時に $\beta$ も大量にへり、90%近くの $\alpha$ と $\rho$ が $\beta$ として検出された(表3)。

以上の結果にもとづき、赤色の原因と見做されるガラスマトリックス中に捕捉された正孔または正イオンラジカルが反映生成物に対して(直接又は間接的に作用していることは確かである。

表1 平均重合度の異なるガラス中の $\beta$ 分布

$\bar{n}$	$\rho\%$	$\beta\%$	$\delta\%$	$\lambda_{max}(m\mu)$	$O.D./mm$
グラハム塩	2.1	31.9	66.0	510	1.40
20	0.9	30.2	68.9	495	0.85
10	0.9	24.5	74.5	470	0.40
6	1.2	28.4	70.4	460	0.25

表2 グラハム塩中の $\beta$ 分布

$E_T$ 1800g	比較射能 (mc/g)	$\rho\%$	$\beta\%$	$\delta\%$	R%
1.5	7.5	1.6	43.8	54.6	94.9
2.4	14	1.5	44.6	53.9	100.6
4.0	31	0.9	47.5	51.6	85.6
6.1	56	1.0	39.5	59.6	91.3

表3 ドーピングしたグラハム塩と純粋グラハム塩の比較

試料	未加水分解			加水分解			200°Cで30分P=-1V		
	$\rho\%$	$\beta\%$	$\delta\%$	$\rho\%$	$\beta\%$	$\delta\%$	$\rho\%$	$\beta\%$	$\delta\%$
グラハム塩	0.8	51.0	1.2	—	37.4	62.6	—	10.0	90.0
	(3.3)			(4.3)			(4.8)		
$Mn$ ドーピング	0.4	4.4	1.0	1.2	48.6	50.2	—	19.8	80.2
	(3.5)			(4.0)			(4.6)		
$I^-$ ドーピング	0.6	8.5	—	0.8	47.2	52.0	—	12.3	87.7
	(3.3)			(4.0)			(4.8)		
$Ni$ ドーピング				1.9	37.4	61.7			
				(4.2)					

極低温における<sup>31</sup>P(n,γ)<sup>32</sup>P反応の化学的効果

3B-4

(京大原子炉) ○ 小林慎江・高田実弥, 北岡祥伯,  
木曾義之

緒言 我々は、一連のリン化合物を、単独で、あるいは溶液状態で原子炉照射し、<sup>31</sup>P(n,γ)<sup>32</sup>P反応によって生成する反跳<sup>32</sup>Pの行なう化学反応について検討し、報告して来た。この反応のPrimary Retentionはほとんど0と考えられるいるが、我々の実験結果もそれを支持した。つまり反跳<sup>32</sup>P原子は、当初は1原子であり、最低3回の化学結合を行なって最終生成物を与えることになる。この全てが"ホット"な反応である確率は低い。したがって、最終生成物の分析結果から、高エネルギーのリン原子またはリンラジカルの化学反応について知見を得るには、困難な点が多い。

無機リンオキシ酸塩については、77°Kで、原子炉内照射することにより、反跳<sup>32</sup>Pの初期化学反応を解析する試みが報告されている<sup>1)</sup>。一連のフェニルリン化合物をKURの低温照射装置(20°K以下)で照射し、親化合物の化学形や照射後の化学的処理が、<sup>32</sup>P-

標識化合物の種類や収率に及ぼす影響を検討したので報告する。

実験および結果 試料(Tri-phenyl phosphine, Triphenylphosphine oxide, Triphenylphosphite, Triphenylphosphate, Monophenylphosphonic acid, Monophenylphosphinic acid) 各50mgを石

表-I 反跳生成物の水抽出率

標的化合物	抽出率	水抽出率 (%)			有機層残存率 (%)			
		炉温度 <sup>2)</sup>	低温	文献 <sup>3)</sup>	炉温度	低温	文献 <sup>3)</sup>	
Ph <sub>3</sub> P	7	36.7	{ 20.3 16.4	17.4	{ 7.9 9.5	93	63.3	82.1
Ph <sub>3</sub> P=O	54	63.6	{ 43.6 20.0	46.9	{ 15.8 31.1	46	36.4	53.1
(PhO) <sub>3</sub> P=O	43	64.2	{ 34.9 29.3	—	—	57	35.8	—
PhP(O)(OH) <sub>2</sub>	79	99	{ 81.3 18.7	—	—	21	1	—
Ph <sub>2</sub> P(OH) <sub>2</sub>	99	99.4	—	—	—	1	0.6	—

炉温度: KURのPn-tubeにおける照射。化学的処理までは室温に放置した。また水抽出率は試料のクロロホルム溶液から、同量の水への抽出率である。  
 低温: 20°K以下での照射。水抽出率は試料50mgを10mlのクロロホルムに溶解し、各種リン酸塩を含む水で3回抽出(全10ml)したものと(上段)と、その残液にフェニルリン酸類を添加した後、5% NaOH水溶液にて3回(全10ml)抽出したものと和である。  
 文献: 照射条件は炉温度照射とほぼ一致している。しかし抽出の方法は低温照射の場合に準ずる。  
 \* : Ph<sub>2</sub>P(OH)<sub>2</sub>はクロロホルムに難溶。試料を水中に溶解し、クロロホルムに対する抽出率を求めた。

標的化合物:  $\text{Ph}_3\text{P}$

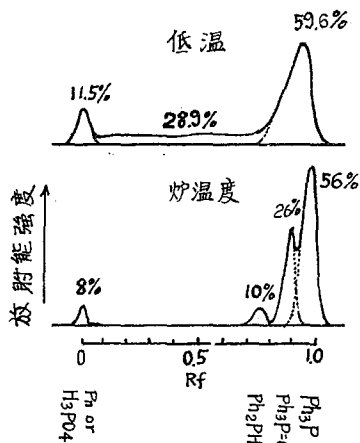


図1 ペーパークロマトグラム

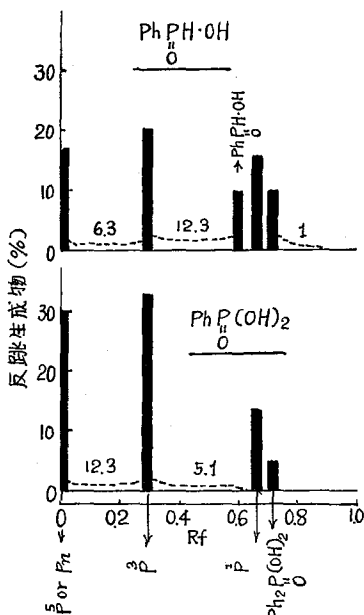


図2 ペーパークロマトグラム

英管中に真空封入し、KURの低温照射装置(熱中性子束 =  $1.8 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ,  $\gamma$ -dose rate =  $24 \times 10^6 \text{ R/h}$ )で、65時間の照射を行なった。照射終了後、化学的な処理を施す迄は(3~5日)試料を77°Kにて保存した。

反跳生成物の水抽出率を表-1に示す。分子中に酸素を持たない  $\text{Ph}_3\text{P}$  の場合に、照射時の温度差の効果がかなり認められる。水溶性反跳生成物の化学形は、 $\text{POH}$  基を持つものと考えられる。したがって低温照射においては、すくなくとも反跳 $^{32}\text{P}$ の37%は、結晶中で化学結合を完結させておらず、中間体として捕捉されており、抽出過程で、化学反応を行うものと考えられる。ペーパークロマトグラフィー(展開剤:  $n$ -プロパノール-アンモニア-水)で分離し、各分離された成分の放射能強度を測定した。

放射能強度分布の1例を図-1に示す。 $\text{Ph}_3\text{P}$ の低温照射では、全放射能強度の約30%は  $R_f=0$  から  $R_f=0.8$  にかけて、*tailing* 状となり、明瞭な分離斑点を示さない。これは、化学結合を完了させていない成分と考察しうる。また、 $R_f=0$ の成分の多くは、水に抽出されず、リンの重合体と同定しうる。熱化したりリン原子よりシラミカル同志は、容易に反応するので、低温における収率の方が高い。

分子中に  $\text{P}=\text{O}$  および  $\text{OH}$  基を持つ標的化合物では、抽出率、反跳生成物の種類、収率とも照射温度による差はあまり認められない。

$\text{Ph}_2\text{P}(\text{OH})_2$  と  $\text{Ph}_3\text{P}(\text{OH})_2$  の低温照射した場合の反跳生成物分布図を図2に示す。分布図のスペクトラムは、試料を溶かす溶媒の種類やアモニアの割合にあまり影響されない。図中、 $R_f=0 \sim 0.3$  にかけての *tailing* 成分は主として無機リン酸と考えられる。また  $R_f=0.3 \sim 0.6$  にかけての *tailing* 成分はフェニル基を持つ反跳生成物 ( $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{POH}$ ,  $\text{PhO}_2\text{P}(\text{OH})_2$  など) であろう。 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OH})_2$  では、32%の反跳 $^{32}\text{P}$ が  $\text{P-C}$  結合を行っている。これは"ホット"な反応と考えられる。10%の反跳 $^{32}\text{P}$ は第2の化学結合もフェニル基と行なっ

ている。1) J. Fenger, Radiochim. Acta, 12, 186 (1969). 2) Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2779 (1967). 3) O. Wheeler, Radiochim. Acta, 10, 133 (1968).

京都大学原子炉実験所      〇西川佐太郎  
岩田志郎

### 1. 緒言

アンチモン化合物のホットアトム効果については色々報告されているが、既に報告した銨の高比放射能RIの製造との関連において、Sb<sup>3+</sup>に注目して、その反跳によって生じるSb<sup>5+</sup>の収率を増加させることを目的としてその相効果を検討した。Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体の反跳化学は既に、神原氏ら<sup>1)</sup>によって研究されているが、それによるとSb<sup>5+</sup>の収率は3~8%とされている。我々の実験結果もそれとほぼ同じ値を得た。この収率を少しでも大きくするため、固体から氷結状態に相を変化させ、またその中のSb<sup>3+</sup>の濃度を変え、また、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>を添加するなどしてその収率におよぼす影響について検討した結果を報告する。

### 2. 実験方法

ターゲットとしては市販の高純度Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (純度99.999%)を用いた。固体照射の場合はこれを適量とり、ポリエチレンビンに封入して、KURのニューマテック照射設備(熱中性子束 $2.3 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>·sec)で5分間照射した。液体試料および氷結試料については、上記Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を2.5~3.0 N HClに溶解して一定濃度の溶液試料にし、原子炉温度(液体試料)およびドライアイス温度(氷結試料)で固体照射の場合と同様、ニューマテック照射設備で5分間照射を行なった。

照射後の試料からのSb<sup>3+</sup>とSb<sup>5+</sup>の分離は、アニオン交換樹脂(Dowex 1x8, 50~100 mesh)を用いて、1.5 N HClでSb<sup>5+</sup>を溶離する方法を用いた。

分離したSb<sup>3+</sup>とSb<sup>5+</sup>フラクションをそれぞれ濃縮して一定量にし、1 $\frac{1}{4}$ "x2"井戸型NaI(Tl)シンチレーションカウンターで<sup>122</sup>Sbの0.564 MeV ホトピークを測定してSb<sup>5+</sup>の収率を求めた。

### 3. 結果

- 〇 固体試料については、神原氏らの報告とよい一致を見た。この場合、照射時の温度の影響の有無を調べるため、原子炉温度と、ドライアイス温度でSb<sup>5+</sup>の収率を比較検討したが、ほとんどその差は認められなかった。
- 〇 液体試料については、その濃度を変化させて照射した。その結果は表1のようにSbの一定濃度以下では、Sb<sup>5+</sup>の収率が100%近くになっていることがわかる。しかし、この場合、比放射能は低下しており、ターゲットの放射線酸化が起

こっていると考えられる。

○ 氷結試料については、まず最初  $Sb^{III}$  の濃度を变化させて照射した場合、 $Sb^{5+}$  の収率変化は図1の実線に示すような変化をする。すなわち、濃度が低くなればなる程  $Sb^{5+}$  の収率は増加するが、ある濃度以下ではも早増加せず、一定値（約25%）に達づく。図1の実線は同様の試料に  $NH_4NO_3$  を20 mg/ml 添加して、 $Sb$  の濃度変化を存えて照射した場合のようすであるが、この場合、各  $Sb$  濃度において  $Sb^{5+}$  の収率は  $NH_4NO_3$  を添加しないものに対して4~5% 高くなっているが、 $Sb$  濃度が  $0.0005 \text{ Mol}$  以下では  $Sb^{5+}$  の収率が25% という一定値を示している。つまり、 $Sb$  の濃度を一定 ( $0.001 \text{ Mol}$ ) に保ち、これに  $NH_4NO_3$  を量を変えて添加したものを照射した場合の結果を図2に示す。この場合、添加量を増すと収率は増加するが、ある一定量以上添加すると収率増加の飽和状態が見られ、その飽和値はやはり25% になる。以上のことから氷結相における  $Sb$  のホフトアトムの初期収率は25% 程度ではなからうかと考えられる。

表1 液体照射における  $Sb^{III}$  濃度と  $Sb^{5+}$  収率との関係

$Sb^{III}$ conc. (Mol)	$Sb^{5+}$ Yield (%)	
0.01	37.3	36.9
0.001	99.1	95.1
0.0001	98.8	97.5

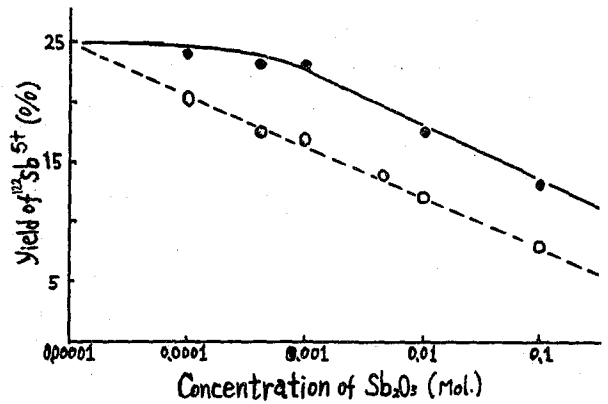


図1 氷結試料照射における  $Sb^{5+}$  収率曲線  
 —●—  $NO_3^-$  添加  
 - - - ○ - - - 添加なし

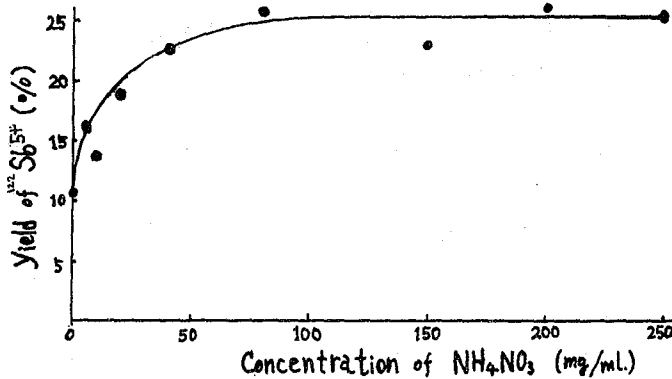


図2. 氷結試料照射における  $Sb^{5+}$  収率と  $NH_4NO_3$  添加量との関係



静大・放射化研 ○長谷川國彦・吉田善行

目的  $^{60}\text{Co}$  の  $\gamma$  線による放射線分解で得られた結果の比較的是つきりしている過塩素酸塩を試料として用い、原子炉中で熱中性子を照射したとき、 $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$  反応にともなう反跳粒子および反跳 $^3\text{H}$  による過塩素酸リチウム中の過塩素酸イオンの分解を調べた。また、過塩素酸アンモニウムを試料として用いたときの  $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$  反応の反跳プロトンおよび反跳原子、高速中性子による衝突の放射線効果などとも、その放射線分解収率を調べその分解機構を推定した。なお、 $\text{NH}_4$  塩に見られるように、 $\text{NH}_4^+$  イオンの放射線分解に対する異常性なども検討を行った。

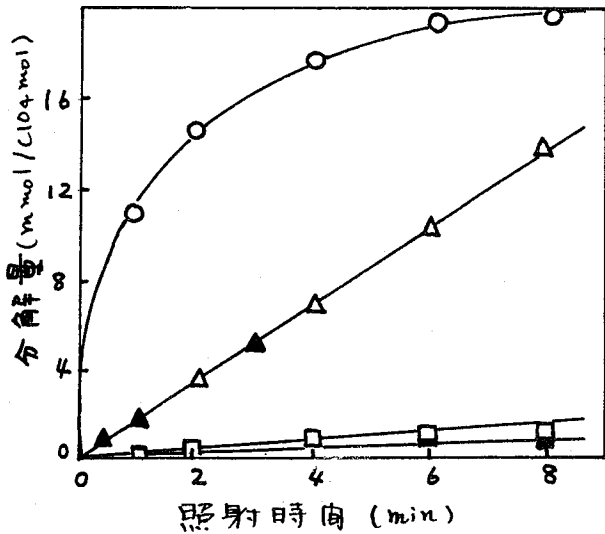
実験 照射 過塩素酸リチウムは、 $150^\circ\text{C}$  で5時間完全に無水にしたものを試料として用いた。中性子照射は、KUR 原子炉（原子炉出力：5 MW）の圧気輸送管 NO.3 を用いて行った。

分解生成物の定量 分解生成物の定量はつぎのようにして行った。過塩素酸イオンは 1mmol のクリスタルダイオレット溶液、リン酸-カリウム溶液（pH 5.8）とモノクロロベンゼン系において抽出し、吸収波長 595 m $\mu$  における吸光度を測定し定量を行った。塩素イオンの定量は、20mmol の硝酸銀溶液による微量電位差滴定で行った。次亜塩素酸イオンおよび亜塩素酸イオンの定量は、Ander Sen の方法<sup>1)</sup> に準じて行った。すなわち、照射試料を 0.3 mol 水酸化ナトリウム溶液および 0.3 mol 炭酸水素ナトリウム（容積比 1:8）の混合溶液で溶解し、10mmol 亜硫酸溶液で微量電位差滴定を用いて次亜塩素酸イオンを定量し、ひきづきその溶液に 1.5 mol 水酸化ナトリウム溶液と四酸化オスミウム（0.1%）を 3~5 滴加へ亜硫酸溶液で電位差滴定を行い定量した。塩素酸イオンは、過塩素酸イオンから、塩素イオン、次亜塩素酸イオンおよび亜塩素酸イオンを差し引いた値をその量とした。

結果 原子炉中で得られた  $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$  反応の照射時間とそれぞれ分解量との関係を図に示した。図から、 $\text{ClO}_3^- > \text{ClO}_2^- > \text{ClO}^-$  の順に生成量が小さくなることわかった。また、中性子照射のさまざまな条件（原子炉温度およびドライアイス温度）を多々行ったときも図から見られるように、それぞれの条件においても生成量には変化はなく、従って、熱分解による効果は認められなかった。また、同様な実験を 2 回行ったがその再現性は全くよかった。

$^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$  反応の反跳粒子による過塩素酸 1 mol 当りの吸収線量は

はつぎのような Boyd の方法<sup>2)</sup> に準拠して算出した。また  $^{35}\text{Cl} (n, d)$   $^{32}\text{P}$  反応による反跳の粒子も考慮して行った。



○:  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\Delta$ :  $\text{Cl}^-$  (▲: ドライアイス温度)  
□:  $\text{ClO}_2^-$ , ■:  $\text{ClO}^-$

図 反跳の粒子による分解

表 反跳の粒子による放射線収率

	$G(\text{Cl}^-)$	$G(\text{ClO}_3^-)$	$G(\text{ClO}_2^-)$	$G(\text{ClO}^-)$
$\text{LiClO}_4$	0.382	3.82	0.048	0.024

$$D(\text{eV} \cdot \text{mol}^{-1}) = \phi_{th} \cdot t \cdot \sigma_{eff} \cdot N_A \cdot E_r \cdot \theta \cdot f \cdot C$$

こゝで、 $\sigma_{eff}$  は有効核反応断面積、 $E_r$ : 放出するエネルギー、 $\theta$ : 吸収する割合、 $f$ : 中性子自己遮蔽係数、 $C$ : 原子百分率、とし、過塩素酸リチウムの放射線分解率を求めると、表に示すようになる。

また、過塩素酸アンモニウム塩を中性子照射したときの核反応は  $^{14}\text{N} (n, p) ^{14}\text{C}$  反応の反跳プロトンおよび高速中性子による衝突などを考慮し放射線収率を求めた。そのときにおける  $\text{NH}_4^+$  イオンの影響が大きな役割を示すことを見出した。

さらに、過塩素酸塩の水和物における同様な

実験を行ったが、水分子に対する反跳プロトンの効果よりも水分子の放射線分解で生じたラジカルが一層過塩素酸イオンの分解に及ぼすものと推定した。

1) T. Andersen, H. E. Madsen, Anal. Chem., 37, 49 (1965).

2) G. E. Boyd, T. G. Ward, Jr., J. phys. Chem., 68, 3813 (1964).

九大理 ○前田米蔵 高島良正 梅本春次

これらの化合物には金属原子が入りうる非等価な格子点が存在する。金属原子はその原子のもつ物理的性質に従ってそれぞれの格子点に分布する。しかも格子点間の金属イオンの交換エネルギーが小さいばらばらの格子点に熱力学的法則に従って金属イオンは分配される。(Fe, Ni)<sub>2</sub>P, (Fe, Mn)<sub>2</sub>P 系については R. Freilichtら<sup>1)</sup>が磁性に関する研究を進めているが格子点と金属イオンの間の性質については明らかでない。

### (実験)

(Fe, Mn)<sub>2</sub>P 系は 目的の組成になるように Fe と Mn の粉末と赤リンと混合して石炭アンブルに真空封入し、1000°C で一夜加熱して作る。試料が均一に合成されるように細かく粉砕して、さらに 900°C で 24 時間真空加熱する。(Fe, Ni)<sub>2</sub>P 系は、二回目の加熱を 900°C で 68 時間行なう。

粉末 X 線回折によると (Fe, Ni)<sub>2</sub>P は完全な固溶体であるが (Fe, Mn)<sub>2</sub>P 系は中間組成で単斜晶系になる。

X 線バウアー スペクトルの解析は、格子点 (2) の方が分裂し、格子点 (1) の方は分裂がないものとした。さらに分裂した二本の吸収線の幅と強度を等しくおいて最小二乗法により行った。Fe 原子の格子点への分布を求めるには、各格子点に存在する Fe の吸収係数が簡単に求められないので、面積法による。

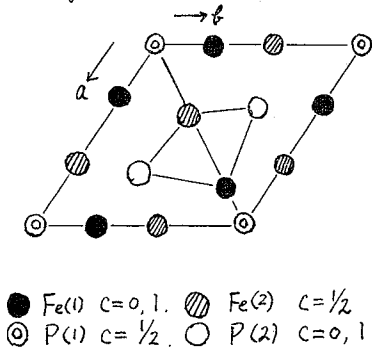
### (結果と考察)

(I) これらの結晶中には金属原子の格子点が二種あり、それらを格子点 (1), (2) とする。格子点 (1) に存在する Fe はリン原子によって tetrahedral 状に囲まれ、格子点 (2) に存在する Fe はリン原子の pyramidal 構造の底辺近く位置する。

格子点 (1), (2) と Fe, Mn 原子の格子点への占有との間には、 $Fe(2) + Mn(1) = Fe(1) + Fe(2)$  のような熱力学的平衡が成立すると考えられる。図 (2) に 900°C にあける平衡等温線を示す。(Fe, Mn)<sub>2</sub>P 系において Fe は格子点 (1) と強く占有している。しかし (Fe, Ni)<sub>2</sub>P 系ではかなり disorder がみられ、Fe は逆に格子点 (2) に多く存在する。

(II) FeMnP は 1200°C に 11 時間加熱して、又、FeNiP は 1100°C に 5 時間加熱しても Fe 原子の分布の割合に変化は起らない。これらのことから、これらの金属間化合物においては格子点間の金属原子の交換反応の活性化エネルギーが大きく、融

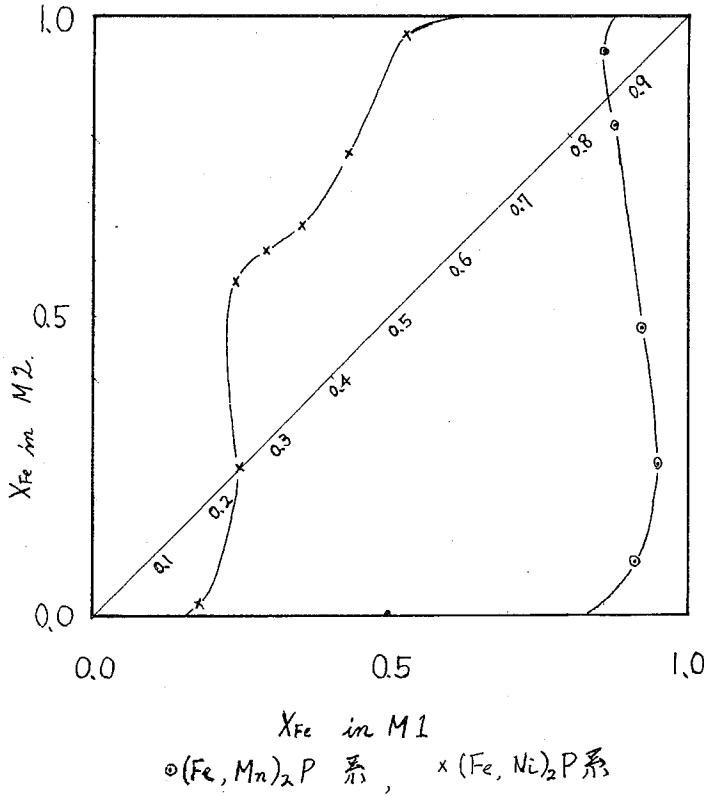
図1. Diagram of  $Fe_2P$  Crystal Structure



点のかなり近い高温にならないと交換反応は起らないと考えられる。

(II)  $FeNiP$  の  $Fe(1)$   $Fe(2)$  のアイソマーシフトはそれぞれ  $0.32$ ,  $0.87$   $mm/sec$  (ニトロプルシッド基準) であり  $Fe^{3+}$  の範疇にある。Mn, Fe, Ni 原子の大きさはこの順に小さくなり  $+2$ ,  $+3$  のイオン半径もこの順と一致している。で容積の大きい格子点(2)の方には大きな原子が位置すると考えられるが、X線バウアーから得た結果もこのことと一致している。

図1.  $900^{\circ}C$ における平衡等温線



# Fe-V-Ti, Fe-V-Cr, Fe-V-Mn 系のメスバウアー スペクトル

(九大理) ○高島良正, 前田米蔵, 吉村啓子

鉄を含むいろいろな三元系金属間化合物を作り、その組成変化とメスバウアー  
スペクトルの変化との関係を調べ、構造上の知見を得るのを目的とする。本研究  
では、Fe-V-Ti, Fe-V-Cr, Fe-V-Mnの三つの系を選び、鉄の量を一定とし、他の二種  
の金属の量比を変えて一連の試料を用いた。

## 方法と結果

試料の調製。金属間化合物は次のような量比になるように、純度のよい金属  
粒を混合し、低圧アルゴン雰囲気中でアーク放電して溶融して作った。

Fe<sub>1.0</sub> V<sub>1.0</sub> Mo<sub>0</sub>

Fe<sub>1.0</sub> V<sub>0.40</sub> Mo<sub>0.60</sub>

Fe<sub>1.0</sub> V<sub>0.85</sub> Mo<sub>0.15</sub>

Fe<sub>1.0</sub> V<sub>0.25</sub> Mo<sub>0.75</sub>

(M = Ti, Cr, Mn)

Fe<sub>1.0</sub> V<sub>0.70</sub> Mo<sub>0.30</sub>

Fe<sub>1.0</sub> V<sub>0.10</sub> Mo<sub>0.90</sub>

Fe<sub>1.0</sub> V<sub>0.55</sub> Mo<sub>0.45</sub>

Fe<sub>1.0</sub> V<sub>0.0</sub> Mo<sub>1.0</sub>

試料は粉砕し、400°Cで3日間アニーリングして、測定に用いた。

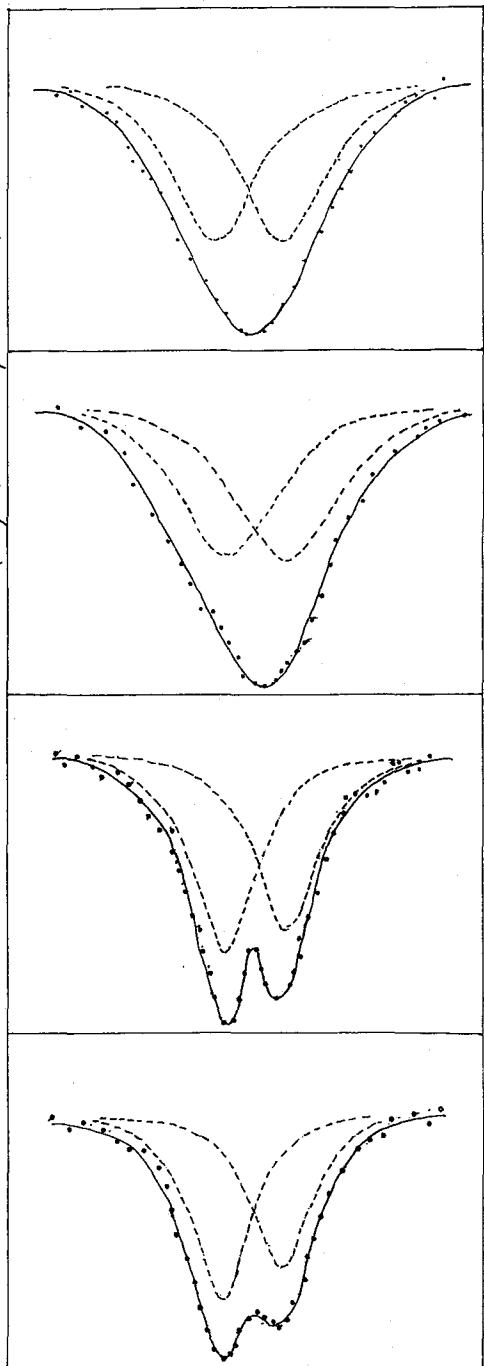
測定。試料粉末はX線回折とメスバウアースペクトル測定を行なった。メス  
バウアースペクトルは一部の試料について、液体窒素温度から300°Cまでの間で  
、温度を変えて測定した。

結果と考察。アーク炉で試料を作った後のアニーリングの効果とみるために  
、アニーリングの時間を変えて同種試料についてメスバウアースペクトルを測定  
したところ、アニーリング1日以下ではスペクトルが著しくブロードになったが  
、5~6日間の範囲ではあまり変化がみられなかった。そこで、X線回折も、メス  
バウアースペクトルも3日間アニーリングした試料について行なった。

X線回折の結果は三つの系の化合物みな吸収ピークに連続的ずれがみられ、均  
一な視点を生成していることがわかる。また結晶系は各系ともバネジウム減少  
で正方晶系から立方晶系に変わり、Fe-V-Ti系では格子定数がバネジウム減少と共  
に増大する傾向にあり、他の二つの系では減少する傾向にあることがわかった。

メスバウアースペクトルの測定結果は、全般的にニトロプルシッドの吸収中心  
付近に吸収ピークをもつ、シングルピークかダブルピークとなった。Fe-V-Crの系  
は他の二つの系に比べて吸収率が低い。これはこの系の化合物が磁気分裂の成分  
をわつたためであると考えられる。Fe-V-Mn系ではMnの含量が増大すると共に吸収が  
弱く、かつスペクトルの形が複雑になる。これはダブルピークやシングルピー  
クの重なりによるものと思われ。

Fe- $\text{V}$ 系化合物のメスバウアースペクトルの四つの例を図示した。最初の二例は見かけ上シングルピークであるが、その線幅が広いこと(  $\sim 0.72 \text{ mm/sec}$  )と、後の二例が分裂していることを考え合わせると、分離できなかった二つのピークと考える方がよい。そのような考えで計算機解析を行なった結果を点線でも示してある。解析された二つのピークは結晶の歪みによる四極子分裂のピークともまた結晶構造上、違う位置とわつ二種の鉄によるものとも考えられる。しかしその系でFe含量の増大とともに左右のピークに偏りができることから、讀者らは鉄の位置に結合状態の異なる二種のものであると考える。同様に他の系の化合物においても二種またはそれ以上のサイトがあるものと考えられる。



(京大原子炉) 橋本哲夫

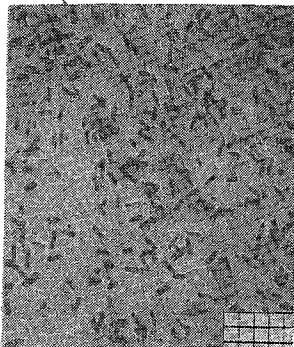
## 目的:

白雲母ほどの絶縁材を検出器として用いる核分裂飛跡法 (Fission Track法) の研究は各方面から行はわれているが、検出器表面に入りこんで核分裂生成物の挙動に関する研究はこれまで行われていない。この理由としては、この核分裂飛跡法の基礎および応用の研究は主として核物理、地質学関係の分野で行われており、放射化学の分野でまだ広範囲に用いられていないことその他、通常の核分裂飛跡法に用いられる飛跡密度は  $\approx 10^6 \text{cm}^{-2}$  まであり、このような密度のものでは、核分裂生成物と放射線検出器で測定するには、入面積を要し、実際的にはそのようなターゲットを作るのが困難である、たことがあげられよう。

本報告では、白雲母を検出器として用い、核分裂生成物の放射能検出が可能な位の飛跡密度を有し、かつ均一な飛跡分布をもつ試料を作製することにまず主眼を置き、原子炉照射用ターゲットの作製に有機ウラン錯体を用いたラッカー法で試み満足いく結果を得た。ついで照射済み試料について有機溶媒、酸などで白雲母の表面処理を行ひ、これら処理溶液中に溶出しこくる核分裂生成物を半導体検出器を用いて測定し、同時に白雲母表面を光学顕微鏡などで観察することにより、飛跡の性質や、微量物質の挙動を調べることと目的とし、また、 $\alpha$  線熱処理を施した白雲母上からの核分裂生成物の溶出変化も調べた。

## 方法:

白雲母上に均一な飛跡分布を得るために核分裂物質を樹脂薄膜に混入するラッカー法を研究した。従来ラッカー法において有機物中にウランを混入するため、硝酸ウランを溶かす方法がとられていたが、溶媒中に溶ける硝酸ウラン量は限度があり、多量に核分裂物質を溶かし込むとは困難であった。ウランジベンゾイルメタンのような有機ウラン錯体が有機溶媒に容易に溶解することに着目し、これを利用してターゲット薄膜を作ることにした。硝酸ウランの  $\gamma$ :93 硝酸溶液にジベンゾイルメタン-アセトン溶液を加えて pH を 6 近くに調節して得た粗ウランジベンゾイルメタンを温アルコール溶液から再結晶させたものの一定量を硝酸セルロースに溶解し ( $\approx 1 \text{gr/ml}$  程度溶ける)、これに硝酸セルロース粉末を溶かし込み、その溶液

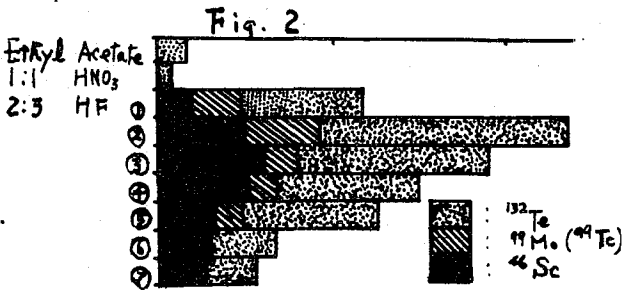
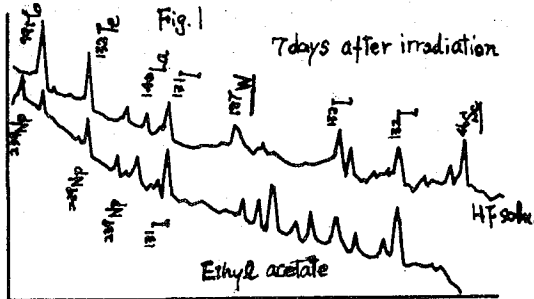


の一部を水面上に落下させ、ウランを任意量含有した硝酸セルロース薄膜を作った。水面に浮いた薄膜試料を約  $1 \times 5 \text{ cm}$  の白雲母でかくとり乾燥後、これを重ね合わせて放射線照射試料とした。白雲母 20 枚を重ねたものを一組とし、KUR の送管 NO.3 を 1 時間照射した。照射後試料の誘導放射能を減衰させるための約 5 日間放置し、そのうち熱処理試料については電気炉中  $600^\circ\text{C}$  で 1 時間熱処理を施した。試料の表面化学処理は常に超音波にかけた状態を次の順に行なう。

① 酢酸エチル  $50 \text{ ml} \times 2 \text{ 回}$    ② 1:1 (V/V) 硝酸  $50 \text{ ml} \times 2 \text{ 回}$    ③ 2:3 (V/V) フッ化水素酸  $50 \text{ ml} \times 2 \text{ 回}$   
 各処理溶液中の放射能の測定は、低エネルギー領域 ( $\sim 200 \text{ KeV}$  程度) は 2 cc、高エネルギー領域は 30 cc の Ge(Li) 検出器を用い同時に白雲母上の飛跡を肉眼および光学顕微鏡を観察した。

結果:

薄膜の厚さをエメリシウム-241 の  $\alpha$ -線をを用いたエネルギー吸収法により求めた。ウランベンゾイルメタレン  $8 \times 10^{-2} \text{ g/ml}$ 、硝酸セルロース  $8 \times 10^{-2} \text{ g/ml}$ 、酢酸エチル溶液より作った薄膜 3 枚から得られた試料の平均の厚さは  $20 \mu\text{g/cm}^2$  であり、約  $0.14 \mu$  の厚さに相当していた。硝酸セルロース中の核分裂片の飛跡が  $20 \mu$  程度であることは考之れば、薄膜中のウランは  $1\%$  以下であり、この実験に対しては満足できるものである。薄膜中のウラン分布は核分裂飛跡の観察により調べられた。Proto I からわかるように、この試料を得ている。飛跡密度  $\sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$  の核分裂飛跡より各種処理液中に溶出した核分裂生成物の測定を Fig. 1 に示すようはガンマスペクトルおよびピーク位置の半減期から行なう。酢酸エチルフラクションには  $^{90}\text{Sr}$  が顕著であり、フッ化水素酸処理液には核分裂生成物および白雲母からの  $^{44}\text{Sc}$  が溶出しているのがわかる。これらをもとに各種処理液により溶出した核分裂生成物  $^{90}\text{Sr}$  と  $^{90}\text{Te}$  および白雲母の誘導放射能  $^{44}\text{Sc}$  の溶出変化を Fig. 2 に示す。この図からフッ化水素酸処理の 2 回目、3 回目のフラクションに最も多く核分裂生成物が溶出するのがわかり、これは光学顕微鏡下で飛跡がはっきり見えたつとある時に相当している。このことは飛跡現出の時には必ずしもフッ化水素酸処理溶液が十分に飛跡先端まで届いており、液の浸入があることを示している。一方熱処理した試料においては、表面処理液中に溶出する核分裂生成物は約  $1\%$  であり、このことは  $^{44}\text{Sc}$  も  $1\%$  以下であることをおよび顕微鏡観察で飛跡が短くはっているのと一致している。





# フィシオ化学の基礎的研究 I

## B(n,α)Li 反応によるアンモニア水からのヒドラジンの生成

(阪大・工) 〇竹味 弘勝 渡部 厚 品川 睦明

緒言 ; フィシオ化学は、核反応で生じたエネルギーを有効に化学反応に利用することとを目的とするものである。すなわち、核燃料物質と化学マトリックスとの混合系を原子炉内で、中性子を照射することによって生じた核分裂破片のもつ 100 MeV 以上のエネルギーを大部分化学マトリックスに与えることによって化学反応が生起する。一方、これらの反応の対象となる化学マトリックスとしては吸熱反応の系が多く用いられており、現在まで、窒素固定反応、ヒドラジン合成反応および窒素-メタン系からのシアン化水素合成反応などが大規模な反応装置を用いて行なわれている。一方、我国でのこの種の研究は原研(高崎研)での実験例を見ることができぬにすぎない。また、フィシオ化学の特徴の1つとして、そのLET値が電子線の一万倍程度のものが期待できるなど、他の放射線の場合と比較してspur内反応を著しく高い確率で得ることができぬ。

本研究は、実験上の諸条件から化学マトリックスとしては、NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O系を選び、特に核燃料物質を共存させる前段階としてアンモニア水からのヒドラジン生成に関する炉内放射線の影響およびB(n,α)Li反応の影響について調査を行った。

実験 ; 中性子照射は京大原子炉(KUR)の気送管(P<sub>n</sub>-2 11.5×10<sup>2</sup>r/hr, ϕ<sub>th</sub>=2.75×10<sup>13</sup> n/m<sup>2</sup>·sec)および傾斜照射孔(Slant 40.5×10<sup>6</sup>r/hr, ϕ<sub>th</sub>=3.9×10<sup>12</sup> n/m<sup>2</sup>·sec)を用いた。これらの照射孔は炉内γ線が非常に大きいため、照射時間と短かくし、(n,α)反応の線量の割合を多くするため主にB化合物の量(0.3mol%~4.35mol%)を変えた。B化合物には、アンモニア水(28%)に可溶なC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>BF<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>およびNaBH<sub>4</sub>などを用いた。また、<sup>10</sup>B(n,α)<sup>7</sup>Li反応からのNH<sub>3</sub>水への吸収線量は(n,α)から反跳原子のもつ2.35 MeVのエネルギーがアンモニア水に100%吸収されるものとして計算した。これらの吸収線量を10<sup>20</sup>から10<sup>22</sup> eVまで変え、ヒドラジンの収率と吸収線量との関係も調べた。試料(B化合物入りアンモニア水(28%) 1cc)を照射ビンに入れ、10<sup>-3</sup> mmHgの真空下で密封したものを室温照射(Slant)およびドライアイス温度照射(P<sub>n</sub>-2)した。生成ヒドラジンは、照射済試料管もドライアイス温度にし、照射液にp-ジメチルアニソールアルデヒドの塩酸タタ性試薬を加え、分光光度法(波長458 mμ)で定量した。N<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>のガス分析は質量分析器で行った。

結果および考察 ; 原子炉内放射線によるアンモニア水(28%)からヒドラジンの生成は、室温照射では1.9 μg/g NH<sub>3</sub>水、ドライアイス温度照射では14.5 μg/g

であった。ドライアイス温度照射では $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 線と比較して炉内放射線の影響が大きくあらわれ、常温ではそれらの効果は少なかった。

B化合物と吸収線量との関係； $\text{B}(n,\alpha)\text{Li}$ の線源として $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{BF}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{BF}_4$ および $\text{NaBH}_4$ を用い、吸収線量を $\gamma$ 線の線量を除いて $10^{20}$ から $10^{22}$  eVまで変化させた結果をFig. 1に示す。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{BF}_3$ を用いた場合、ヒドラジンの収率は $5 \times 10^{20}$  eVまで直線的に増加したが、 $5 \times 10^{21}$  eV以上では減少した。この場合の生成ヒドラジン収率の線量依存性が大きいのは、 $\text{B}(n,\alpha)\text{Li}$ 反応によるフラグメントの運動エネルギーが $\text{NH}_3$ から $\text{NH}_2$ ラジカルをつくるほか、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{BF}_3$ からも $\text{NH}_2$ ラジカルが生成し、これが加成的役割をすると考えられる。 $\text{NH}_4\text{BF}_4$ のような Solvo acids は $\gamma$ 線照射によって液体アンモニアからヒドラジンが生成する反応には影響しないという報告があるが、中性子照射によるとFig. 1のような依存性があり $\text{B}(n,\alpha)\text{Li}$ 反応の影響が認められる。但し、ヒドラジン生成量は $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{BF}_3$ に劣るものに見える。しかし、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{BF}_3$ の場合 $5 \times 10^{21}$  eV以上で収率が低下するのは生成 $\text{N}_2\text{H}_4$ 濃度の増加とともに速に分解反応も速進されるためであろう。 $\text{NH}_4\text{BF}_4$ の場合には、線量の加減のため照射時間は一定にしておいて、B化合物の量を変えるとそれと共にヒドラジンの収率は直線的に増加するが、同じB濃度では照射時間を増してもヒドラジンの収率は増さなかった。これらのことから、 $\text{NH}_4\text{BF}_4$ は $\beta$ の反応効果はある程度以上では飽和するものと考えられる。

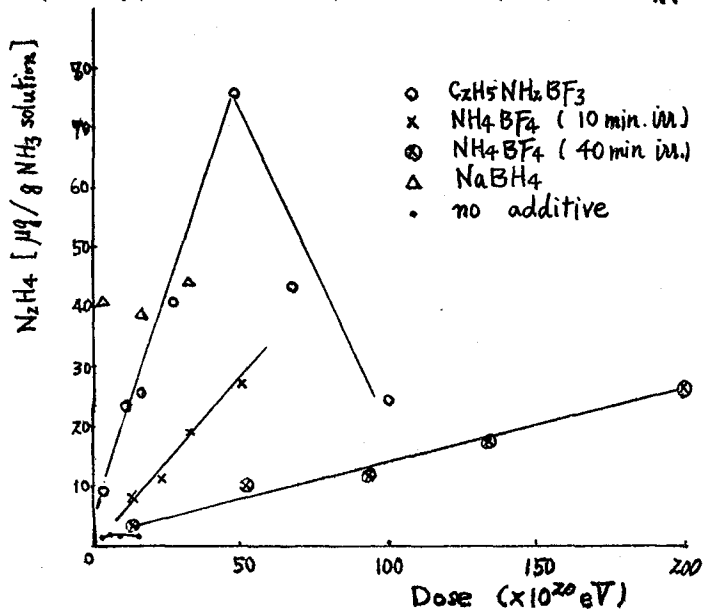


Fig. 1  $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ -radiolysis of ammonia solution (28%)  
Dose-dependence of the  $\text{N}_2\text{H}_4$ -concentration obtained  
with  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{BF}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  or  $\text{NaBH}_4$  as born source.  
(Irradiated at 'Slant' of KUR, at room temp.)

