

B 会 場



水系における反跳³²P原子の化学反応 —水分子の還元性についての—考察—

小林 慎江・高田 実弥・木曾 義之

各種りん酸ないしりん酸塩 ($M_m H_n P O_n$; $M = Na$ または K , $m, m' = 0 \sim 3$, $m + m' = 3$, $n = 2 \sim 4$) —水系における反跳³²P原子の化学的挙動は、模式的に図1のようにまとめられ、化学反応は①～④に大別することができる。この中で、③は最終生成物の³²Pの酸化数を高くする効果を持つことを報告してきた。しかし、被曝線量の低い条件下で熱中性子照射を行ったり、1%量以下の $H_3PO_2(\dot{P})$ を添加して反跳生成物の酸化を防止する配慮を行なった実験結果からは、水分子は³²Pの最終化学形の酸化数を低くする効果を持つことが確認されている。たとえば、 $H_3PO_4(\dot{P}) - H_2O$ ($H_2O/P = 3.7 \times 10^2$)の系における³²P収率は65%にも達する。④は系内にプロトン(水素)を生成する反応であり、水の示す還元性に何らかの寄与を持つことが期待される。そこで、KURの(速中性子束 ϕ_f /熱中性子束 ϕ_{th})比の異なった照射位置で照射を行ない、この比が反跳³²Pの酸化数に及ぼす効果を検討した。また、中性子のHとDに対する散乱断面積の差に着目し、D₂Oの系においても実験を行ない、H₂Oの系の結果と比較した。さらに、各照射位置で¹⁸O-濃縮水を照射し、¹⁸O(p,n)¹⁸F, ¹⁶O(p,d)¹³N (E_{th} は各々5 MeVと10 MeV)を用いて陽子束を測定し、³²Pの酸化数の結果の考察に供した。

〔結果〕表IにKURのE-2照射孔ならびにPn-3の速中性子束から計算した陽子束、実験的に求めた10 MeVおよび5 MeV以上のenergyの陽子束、 $H_2O/P = 10$ の系を照射した時に1g当り毎秒生じる³²Pの数を示す。Pn-3においては³²Pの約10³倍、E-2においても 3.5×10^2 倍の水素が生成されている。各々の照射孔で $\dot{P} - H_2O$ 系を照射した時の結果を図2(A)に示す。 ϕ_f/ϕ_{th} 比の低いE-2孔で照射した場合に生成される \dot{P} 成分は、 ϕ_f/ϕ_{th} 比の高いPn-3照射では生成されていない。また反跳³²Pの最終化学形における平均酸化数もPn-3照射の方が低い。これらの結果は、速中性子により水分子から系内に弾き出されたプロトンが、³²Pの酸化数を低くすることにある程度寄与していることを示している。さらに $\dot{P} - H_2O$ 系、 $\dot{P} - D_2O$ 系の結果を図2(B)に示す。 Σ_s の低いD₂O系における³²Pの平均酸化数は対応するH₂O系のそれより高く、やはり速中性子が³²Pの酸化数を低くする方向に作用していることを示

表 I.

Proton Flux (p/cm²·sec)

唆している。

| Irra. Position | (E>10 MeV) | (E>5 MeV) | Calculated | ³² P born/g·sec (H ₂ O/P=10) | Ratio |
|----------------|------------------|------------------|---------------------|--|------------------|
| Pn-3 | $7.0 \cdot 10^6$ | $1.2 \cdot 10^8$ | $2.5 \cdot 10^{13}$ | $2.7 \cdot 10^9$ | $9.0 \cdot 10^3$ |
| E-2 | $9.8 \cdot 10^3$ | $8.8 \cdot 10^5$ | $3.3 \cdot 10^9$ | $9.3 \cdot 10^6$ | $3.5 \cdot 10^2$ |

Irradiation of ^{32}P and ^{31}P in Aqueous Solution

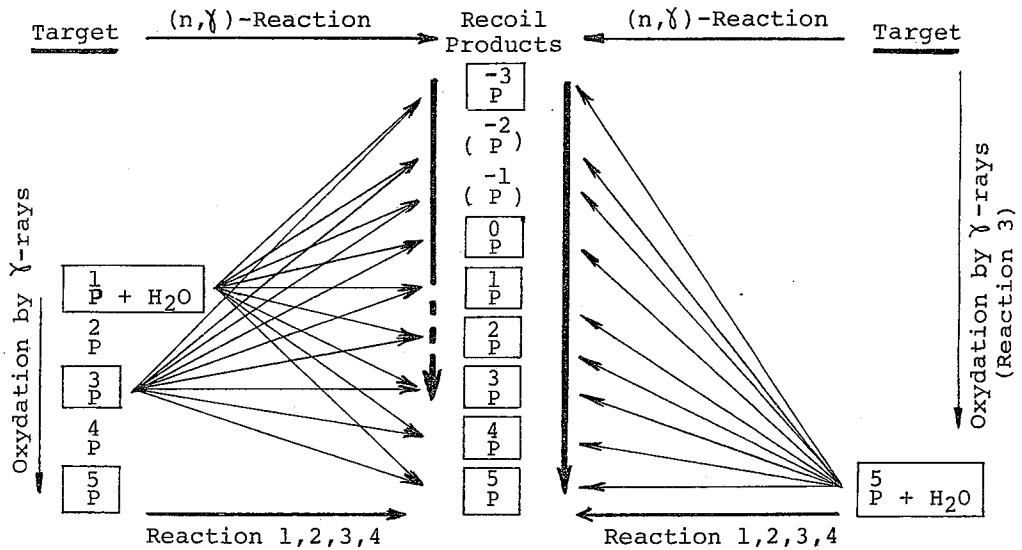
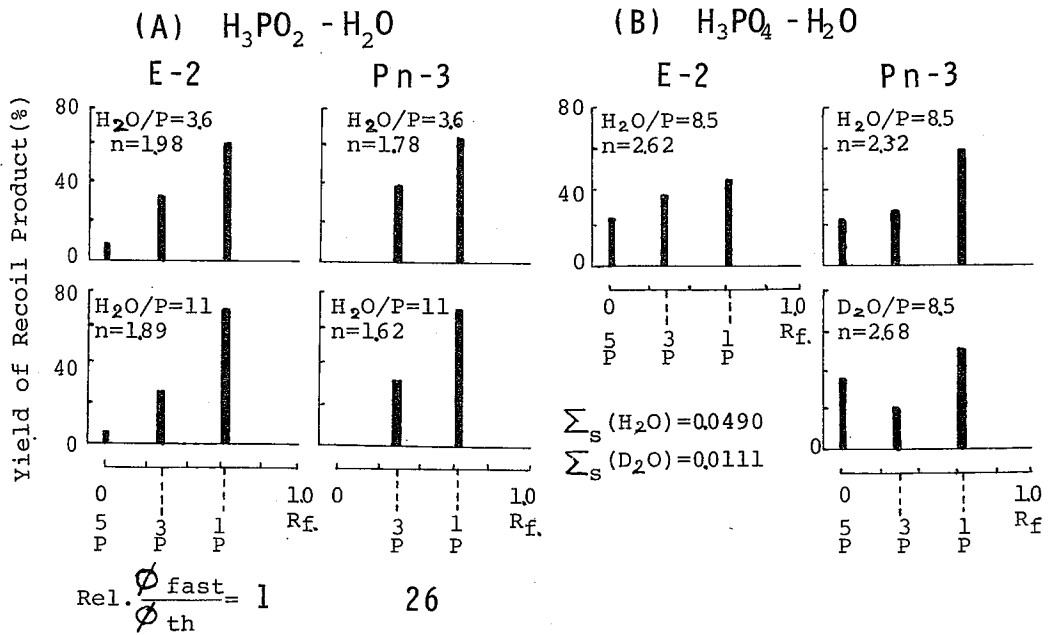


図1: ^{32}P と (1) H_3PO_n または H_2O , (2)減速過程において反跳 ^{32}P により H_3PO_n または H_2O から生成したラジカル, (3)原子炉内の γ 線によって H_3PO_n または H_2O から生成したラジカル, (4)速中性子によって H_2O から生成されたプロトン(水素), との反応

図2: 速中性子の影響



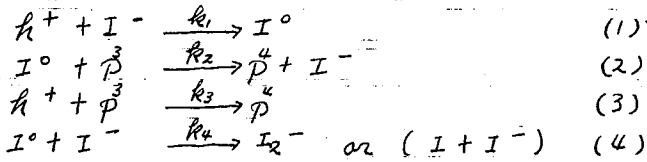
東大教養 松浦二郎 ○ 林清科 小林喜光

数年来縮合リン酸塩の原子炉照射による反跳 ^{32}P の挙動を調べた結果、固相と水溶液系では反跳 ^{32}P 生成物の酸化状態が著しく異なる。水溶液系ではかなり多量の一般の次亜リン酸化学種が検出され反跳 ^{32}P はほぼ十の平均酸化数を示す。一方固相で(前述に五價のオルトリン酸化学種が多量に検出され十前後の平均酸化数を示す。此れは取標的物質の剛性のちがい並びに反跳 ^{32}P を包圍する媒体の相違によるものと考えられる。固相標的の場合、欠陥の多い結晶系と欠陥の多い非晶系とで結果も著しく異なる。結晶系の場合反跳 ^{32}P はほとんど五價のオルトリン酸化学種(β)として検出され炉内放射線の影響も少ない、しかし非晶系の場合四割近くの ^{32}P が三價の亜リン酸化学種(β')として検出されガラス自身は放射のため色中心を生成し褐色となる。

先(14)回の放射化学討論会ではグラハム塩を標的物質とした場合、反跳 ^{32}P は主として β と β' でありガラスは放射線で510 m μ に吸収最高を持つ色中心が生成し、被曝時間が長くなると β がへり β' がふえる。しかし Mn^{2+} , Sb^{3+} や I^- などをドーパした場合510 m μ の色中心が圧制され β と β' の比率があまりかわらざるよってガラス中の色中心は捕捉正孔(か)であることと報告した。只 I^- ドーパ試料の場合 I^- の濃度が異ると著しく異った結果を示しているので今回は NaI を各5, 3と0.8 mole%ドーパしたグラハム塩を標的物質にした実験結果並びに各 I^- 濃度範囲で予想される反応について報告する。

図1より; (a) 5 mole% ドーパの場合 β の収量は照射時間と共に一直線に増加し純グラハム塩よりも高い収量を示す。又スペクトルでは510 m μ の吸収なく370 m μ の I^- に相当する吸収を示している。(b) 3 mole% ドーパの場合(曲線)示した様に折点迄は(a)の様に β 生成量の減少がみられるが照射時間が比水より長くなると減少し純グラハム塩よりも収量が低くなる、一方スペクトルも折点迄は510 m μ の吸収がなく I^- の precursor と見なせる($\text{I} + \text{I}^-$)の吸収(330 m μ に shift)を示すがその後は褐色をおびた510 m μ の吸収を示す。(c) 0.8 mole% ドーパの場合(早期から β の収量が純グラハム塩よりも低く、又スペクトルも510 m μ の吸収を示すが純グラハム塩よりもO.D.が低い。

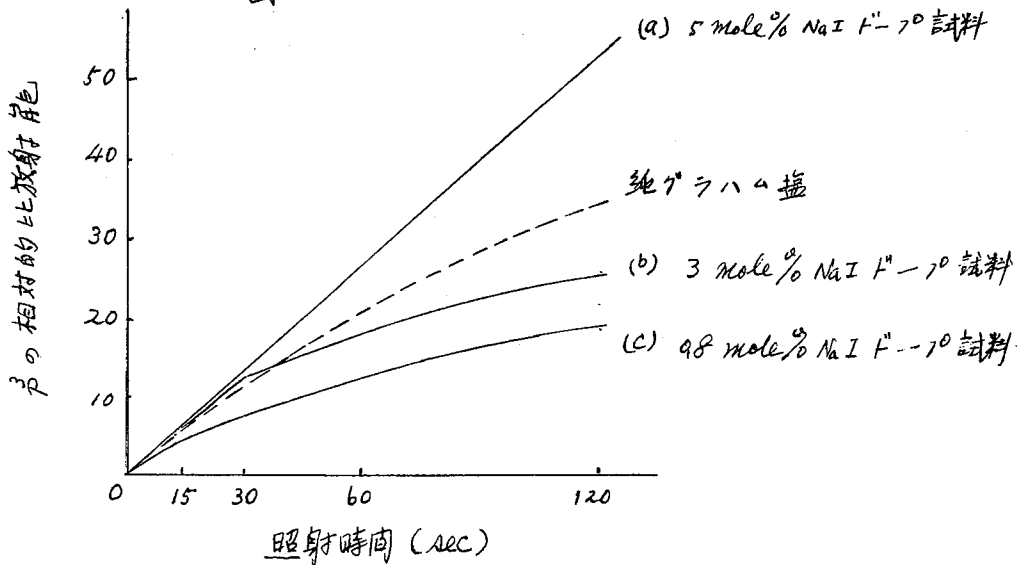
以上の結果より一般に考えられる反応はまず $^{32}\text{P}(n, \gamma)^{32}\text{P}$ 反応で最終的に β に相当する ^{32}P が生成し、Matrix $m \rightarrow \text{R}^+ + e^-$ 反応で R^+ が出来る。 β と R^+ が生成した後に以下の反応が考えられる:



反応速度は $k_1 \approx k_2 \gg k_3$ の順で k_4 は (1)(2)(3) の反応に因らず一掃速い。したがって、(a) 5 mole % 以上 I^- が存在した場合、(1) と (4) の反応がおこり I^+ は 2I^- によって I_2^- となり安定化し P の酸化作用に干渉せず、 P^{\cdot} は照射時間と共に一直線に増加する。(b) 3 mole % ドーパ試料では I^- 濃度が恰度境界領域にあり、dose の低い時侯では (1) と (4) の反応がおこり P^{\cdot} 生成量の減少が見られず但し (4) のように I_2^- の安定生成物が出ずその precursor 的な $(\text{I} + \text{I}^-)$ が生じよって dose が大きくなると I° が I^- よりも蓄積され (2) の反応がおこる、即ち (1)(4) の反応から (1)(2) の反応に切り替わり P^{\cdot} の収量が著しく減少する。(c) 0.8 mole % のような低い I^- 濃度では早期から (1) と (2) の反応が cyclic におこり照射後もなくして P^{\cdot} の生成量が純グラハム塩よりも全般的に低くなる。

(3) の反応は純グラハム塩の曲線から明らかで dose の低い時侯ではおこるが dose が高くなると、即ち照射時間が長くなると I^- の濃度に関係なくおこるべきであるが、現実実験の dose 範囲内では 3 と 0.8 mole % ドーパ試料にはその傾向がみられるが 5 mole % ドーパの試料ではまだそのまじしきみもない。

図 1



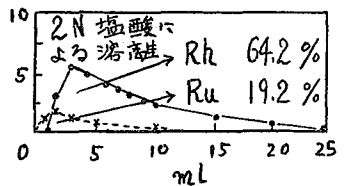
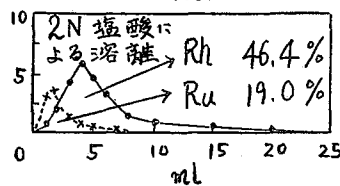
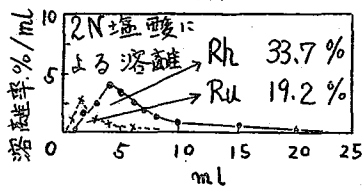
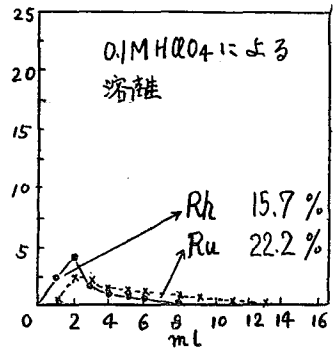
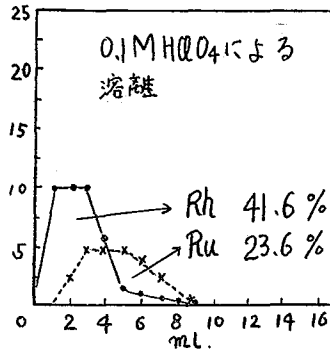
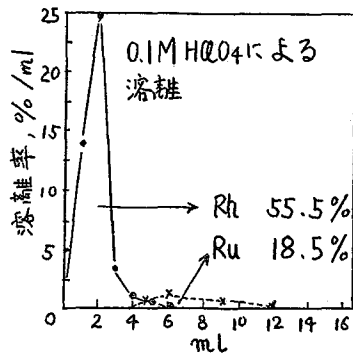
阪府放中研 ○朝野武美 谷口節男 釘 実夫

^{105}Ru - ^{105}Rh 系は両元素の化学が類似していること、親依の半減期が手頃なこと、 ^{103}Ru - ^{103m}Rh 系の研究も可能なことなどから、 β 壊変効果の研究に適した系である。 Ge(Li) 検出器の出現で ^{105}Ru と ^{105}Rh の識別が容易になったことや天然組成の試料の放射化でも実験が可能になったことも特筆される。 Ru ・ Rh 化学はそれだけでも非常に複雑な要素をもっており、ホットアトム効果をどこまでつかめるか疑問視される臭もあるが、幸い Ru 、 Rh 化学のスタート物質といわれる塩化物について多くの研究があるので、 β 壊変効果の研究材料に選んだ。ここでは $^{105}\text{Ru}^{IV}\text{Cl}_6^{2-}$ をイオン交換樹脂上に吸着させ、 β 壊変させてから溶離液を流して新たに生じた ^{105}Rh 化合物を溶離してその化学形の検討をおこなった。

実験 天然組成 Ru 金属(99.9%)約 10^{-2}mol を10分間原子炉 $2 \times 10^{13}\text{ n/cm}^2\text{sec}$ で照射し ^{105}Ru ($\beta: 4.5\text{R}$) \rightarrow ^{105}Rh ($\beta: 36.5\text{R}$) \rightarrow ^{105}Pd)を製造した。このとき ^{97}Ru 、 ^{103}Ru も生ずる。放射性 Ru 金属を次亜塩素酸ソーダに溶かし、2分間放置し RuO_4 とし、硫酸酸性にして四塩化炭素で2分間振り RuO_4 を有機相に移す。さらに有機相を12 N 塩酸で15分間振り $\text{Ru}^{IV}\text{Cl}_6^{2-}$ 塩酸溶液を得た(収率80%)。化合物の同定は可視吸収スペクトル測定によっておこなった。放射性 Ru の放射化学的純度は Ge(Li) 検出器により測定した結果99%以上であることを確認した。

試料溶液はたぐちに陰イオン交換樹脂Dowex 1.100.200メッシュ、カラム径15mmベッド厚さ10mm上に吸着させ、12 N 、6 N 、2 N 塩酸で十分洗浄して、0°Cで10半減期間約2日間放置した。樹脂からの試料溶液のもれは約1%であった。 ^{105}Ru が消失後キャリアフリーのままで0.1 M 過塩素酸で溶離し、樹脂に残った化合物をさらに2 N 塩酸で溶離した。溶離液の放射能測定は Ge(Li) 検出器を装備したマルチチャンネルPHAでおこなった。

結果と考察 ^{105}Rh および ^{103}Ru に注目して Rh 、 Ru の溶離曲線を求め各フラクションの百分率を算出した。図-1.2.3はそれぞれ12 N 、6 N 、2 N 塩酸下放置での結果である。 Rh の大半は溶離されたが Ru も比較的多く溶離された。 Ru の溶離は望ましくないが、これに関して次のように考えられる。源液を種々の塩酸濃度下で2日間放置すると、12 N 塩酸下では50%が $\text{Ru}^{III}\text{Cl}_5\text{H}_2\text{O}^{2-}$ に還元され、6 N 塩酸下では化学変化が起らず、2 N 塩酸下では25%が $\text{Ru}^{IV}\text{O}_2^{4+}$ に変わることが可視吸収スペクトル測定により観察された。このような変化が樹脂中でも起きているであろう。その他に溶離のさいの化学変化も考えられる。しかし、 ^{105}Ru の寿命が短いので、



溶離後の陰イオン交換樹脂中; Rh 10.8 %
Ru 62.3 %

溶離後の陰イオン交換樹脂中; Rh 12.0 %
Ru 57.4 %

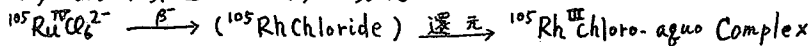
溶離後の陰イオン交換樹脂中; Rh 20.1 %
Ru 58.7 %

図.1 12N 塩酸下放置

図.2 6N 塩酸下放置

図.3 2N 塩酸下放置

これらの錯塩の化学変化はホットアトム効果にあまり影響しないと考えられる。そこでβ壊変効果を次のように考えた。



$\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}_6^{3-}$ は一部がすみやかに $\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}_5\text{H}_2\text{O}^{2-}$ になることが知られているので(生成定数 = 0.56) リテンションに相当する $\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}_6^{3-}$ 量は正確に求められないが他の Chloro-aquo Complex はイオン交換分離の報告がある位に安定なので、β壊変によって生じたイオン種の分布を求めると考えられる。

樹脂に残った Ru イオン種は $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ と考えられるので Rh に関しては $\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}_5\text{H}_2\text{O}^{2-}$ および $\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}_6^{3-}$ の値を示しているものと考えられる。過塩素酸による溶離において、Rh は中性および陽イオン型と考えられ、樹脂に塩酸が含まれているので低荷電の陰イオン ($\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}_4^-$?) も若干溶離されているものと考えられる。溶離百分率が塩酸濃度に比例しているのはその影響であろう。Ru に関しては溶離が Rh よりも遅れているので陰イオン型の溶離と考えられる。さらに 2N 塩酸下の場合二つの溶離曲線が重なっているので先述した $\text{Ru}_2\text{O}_7^{4+}$ の考察と一致している。したがって残る 2N 塩酸による溶離フラクションは Rh に関しては低荷電の陰イオン種と考えられ Ru に関しても溶離位置が似ていることから同様な荷電をもったイオン種と考えられる。

以上の考察より全体の 90% 前後が β壊変効果により分解を起こしていることおよびあまり激しい分解が起きていないことが結論される。

トリウムフタロシアニンの調製および
そのホットアトム化学の昇華法による研究

金沢大. 理

○遠藤和豊 阪上正信

〈目的〉 アクチニド有機金属錯体としてもまたホットアトムの研究対象としても興味あるトリウムフタロシアニン(ThF_2)の合成法を確立し、さらに娘核種やホットアトムの分離に昇華法を適用することを検討した。ホットアトム化学で問題になる反跳原子の分離法の一つとして、フタロシアニン化合物に從來適用されてきた硫酸溶解法と比較研究して、昇華法における分解、同位体交換、アニーリング等の影響、および真のリテンションを知るうえで“の有用性など”について調べた。

〈実験と結果〉

I. ThF_2 の合成

a) ヨウ化トリウムとフタロニトリルとの反応(F. Luxらが最近報告)を試みたら収率が少なく(10%)その上、原料のヨウ化トリウムの入手困難なことで、他の方法、塩化トリウムとフタロニトリル、Wylar法[塩化トリウム、無水フタル酸、尿素]等の合成法を試みたら、いづれも多量に得ることができなかった。

b) ThF_4 , CaF_2 の混合物から金属トリウムとフタロニトリルとの反応を試みたら、反応は進行しなかった。そこであらかじめ粉末トリウムを4~8N HCl 数滴で処理し、モル比1:1で25倍量のフタロニトリルを加え、270~300°C, 5時間反応させた後、ベンゼン処理と2回の真空昇華(520°C, 1×10^{-4} Torr)により35%の収率で ThF_2 を得た。なお、HClの量が多すぎると収率が悪くなる。

II. ThF_2 の昇華 a) 娘核種の挙動

昇華精製して数ヶ月放置後、再昇華した ThF_2 の昇華のさいの娘核種の挙動をγ線スペクトル[Ge(Li)]、全γ線放射能[NaI(Tl)]の測定により、昇華後数日経過しても Ac-228 は昇華物の方にはほとんど認められなかったが残渣には認められた。一方昇華物の全放射能の時間的変化は、はじめ Th-B ($T_{1/2}=10.6$ hr)の半減期で減衰し、 Th-X ($T_{1/2}=3.64$ d)の成長曲線に従って増加する。これらのことから昇華物中には、 Ra 同位体(MsThI , ThX)は、含まれていないことがわかる。このことは、イオン結合性の強い他のフタロシアニン錯体(Ba , Ca etc.)の非昇華性であることから推定して、たとえ RaF_2 は合成されてはいても昇華しないためと考えられる。

b) αトラップによる昇華物分布の検討

ThF_2 の昇華析出した昇華管内にセルロースナイトレート(ガイセル)フィルムを挿入し、減圧し(a)昇華直後から3日間および(b)その後さらに3日間放置の蓄積αト

ラックを、NaOH エッチング法を用いて観測した。その結果、(b)のαトラックの分布の方が(a)よりもせまく、短寿命のTh-B (Th-C, Th-Cααトラックで検出)は、Thより広く分布することがわかった。

III. ThFe₂の濃硫酸に対する安定性

従来報告されているフタロシアン錯体と比較するため、その一つの性質としての濃硫酸に対する安定性を検討した結果、部分的に脱金属分解を起すことがわかった。この事実と、その昇華性であることからThFe₂は、イオン性と共有結合性の中間的な性質をもつフタロシアン化合物に属するものと思われる。

IV. ThFe₂をターゲットとした核反応による効果

a). 原子炉中性子照射

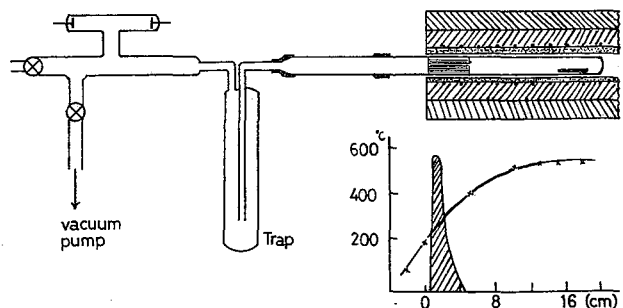
精製したThFe₂を立教大原子炉[RSR-1]で20分間照射し、石英管で真空昇華(520°C 1×10⁻⁴Torr, 1hr)を行った結果、²³³Paの放射能で21%程度が昇華物に認められた。2回目以後の再昇華物の²³³Paの比放射能が一定であることから、プロトアクチニウムフタロシアン錯体合成されているものと考えられる。一方非昇華性部分に²³²Paが高純度で濃縮する。これはLuxらの報告にも合致する。なお比較のため、CuFe, CoFeについても熱アニーリングの少ないα型について昇華による反跳原子の分離を試みた結果、Cuは~88%程度、Coは、~40%程度の放射能が昇華物に認められた。

b). 14MeV中性子照射

調製したThFe₂は、娘種が成長した²³²Th(n,2n)²³¹Thで生成する²³¹Thの測定を困難にするので、あらかじめ照射直前に昇華精製し、14MeV中性子で10hr 室温で照射した。a)の実験と同じ条件で昇華し昇華物、非昇華物をそれぞれ過塩素酸分解後、トリウムを電着を行いα線(ソフトルも含む)、β線測定を行った。

α線測定による²³²Thの量と、β線の計数値との比較、非昇華物の一部のγ線ソフトルの解析から生成²³¹Thが非昇華性残渣に濃縮していることを確認し、²³¹Thの濃縮に有効な方法であることを判明した。図に昇華装置を示す。右は電気炉でその下に炉端よりの距離に対する温度曲線とフタロシアンの沈着部分を示す。

The schematic drawing of sublimation system



フタロシアニン錯体における反跳原子の挙動に関する
固体化学的考察

原 研 ○工藤博司・天野 恕

1. 緒言：カドミウム・フタロシアニンおよび銅フタロシアニンについての一連の研究によって得られた知見を、固体化学的観点に立つて整理し、これらの錯体における固相での反跳原子の挙動に影響をおよぼす種々の因子について検討を加えた。また、熱アニーリング反応について熱力学的考察をおこなった。

2. アニーリング反応の速度論的解析について：固相特有の現象にアニーリング反応があり、この反応を速度論的に解析することは、固相での反跳原子の反応機構を解明するための有力な手段の一つである。これまで、イオン結晶については、Maddock¹⁾らあるいはHarbottleら²⁾によって速度論的解析について体系的な取扱がなされている。しかし、金属錯体あるいは分子結晶におけるアニーリングの機構については、未だ不明の点が多い。銅フタロシアニン(CuPc)³⁾についてはVand-Primakの方法による解析がおこなわれ、活性化エネルギーの分布から、二つの"stage"の存在が認められている。カドミウム・フタロシアニン(CdPc)については、一次反応のとしての解析が可能であり、この場合にもstageの存在が確かめられた。速度論的解析における問題点を明らかにしながら、固相フタロシアニンにおける反跳原子の反応機構について考察を加える。

3. アニーリング反応に見られる"stage"について：アニーリング反応を解析すると、その過程が二つまたはそれ以上のstageに分けられることが少なくない。これは、反跳原子のアニーリング過程についてだけでなく、金属における回復過程についても、しばしば見られることである。stageの出現は、そこに異なった反応が存在するか、あるいは反応のしきい値が存在することを意味している。

CdPcおよびCuPcについて見られるstageを、反跳原子の飛程と結びつけて考察することができる。反跳飛程が小さい場合に起る反跳原子の化学的回復過程は、反跳原子と対分子の再結合反応であり、ある値より大きな反跳飛程を有する反跳原子は、新たな分子との同位体交換反応を起すと考えられる。

一般に、固相での同位体交換反応に要する活性化エネルギーは、アニーリング反応に要する活性化エネルギーよりも大きいことが知られている。しかし、蓄積エネルギーの奇子およびエントロピー効果を考慮することによって、反跳原子の関与する交換反応の場合には、通常の交換反応よりも低い温度(エネルギー)で起り得ると考えられるにいたった。

4. 結晶中の欠陥の奇子について：結晶の重要な性質の多くは、結晶中に存在

するいろいろな欠陥の種類と濃度に強く依存しており、反跳原子の挙動もまた、欠陥の影響を受けると考えられ、イオン結晶についてはこれまで多くの報告が出されている。CdPcおよびCuPcにおける反跳原子の挙動についても、各種欠陥の奇子のあることか、quenching 実験によって確かめられた。CdPcの場合には中心金属空孔の奇子を、CuPcの場合には結晶中に存在する軌位の奇子を考えることによって、実験事実を説明することができる。

5. アニーリング反応の駆動力——蓄積エネルギーの解放： α -CuPcのstage IIアニーリング反応 ($> 250^\circ\text{C}$)の解析から、アニーリング反応と同時に進行する α - β 結晶相転移によってアニーリング反応が加速されることが見出され、結晶相転移にともなうエネルギーの放出による効果が考えられた。このことから、結晶中に存在する各種欠陥および格子間原子として存在する反跳原子自身が有する過剰エネルギーがアニーリングの過程で解放され、このエネルギーがアニーリング反応の駆動力として働く可能性を有すると考えられるにいたった。

蓄積エネルギーの解放は、固相での反応に対して、(1)活性化エネルギーを低下させる、(2)駆動エネルギーを供給する、という二つの効果をもつことが期待される。4) このことはまた、アニーリング反応で見られるstageについて、次のような解釈を可能にする。低い温度で見られるstageでは、格子間原子である反跳原子が格子位置にまわり、あるいは反跳原子の遊離にともなう相関分子の"なかみ"が回復する際にそれらの原子または分子から過剰のエネルギーが解放され、自発的再結合反応が起る。大部分の蓄積エネルギー(過剰エネルギー)はこの段階で消費され、次のstageに対する奇子は小さくなる。したがって、たとえ反応様式あるいは本質的な活性化エネルギーに大きな変化がなくても、実質的な活性化エネルギーは大きなものとなってあらわれる。

6. フタロシアニン錯体における核反跳機構：固相での核反跳機構を説明するものとして、"hot-zone" model⁵⁾ および "disorder" model⁶⁾ という有力なモデルが提唱されている。しかし、フタロシアニン結晶における反跳原子の挙動を説明するためには、それぞれに難点がある。蓄積エネルギーの奇子を考慮しながら、CdPcおよびCuPcにおける核反跳機構について考察する。

1) A.G. Maddock and M.M. de Maine, *Can. J. Chem.*, 34, 275 (1956); 2) G. Harbottle and N. Sutin, *Adv. Inorg. Nucl. Chem.*, 1, 267 (1959); 3) K. Yoshihara and H. Ebihara, *J. Chem. Phys.*, 35, 896 (1966); 4) D. Kahlman, *Z. Physik.*, 124, 468 (1948); 5) G. Harbottle and N. Sutin, *J. Phys. Chem.*, 62, 1344 (1958); 6) H. Müller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 22, 175 (1965), *ibid.*, 31, 1579 (1969).

フェロセンおよびその誘導体の反跳化学

(原研・BNL) 海老原寛・A.J. Weiss・M. Willman

1. 緒言

金属と環状炭化水素が π 結合をもつ錯体はその特異な構造と性質によって反跳化学の分野でも興味をもたれ、現在までに20種以上の π -metalloarenesおよび π -metallopseudoarenesが研究の対象としてとりあげられている。フェロセンの反跳化学に関してはSutinら¹⁾が1958年に報告しているが、演者らはフェロセンの二つのシクロペンタジエニル環の間にトリメチレン基で橋を架けた構造の化合物1,1'-トリメチレンフェロセン(TMFn)を合成してターゲットとし、(n, γ)反応で生成する⁵⁷Feの挙動をフェロセン(Fn)との比較において検討した。²⁾

フェロセンのシクロペンタジエニル環は鉄原子を通る軸に対して自由回転をしているが、ブリッジドフェロセンでは不可能と考えられる。一方核反応で生ずる反跳原子とその近傍にあるターゲット分子との反応という観点からみれば、固体で照射した方が溶液の場合より確率が高くなるのでリテンションは大きくなると考えられる。このような理由からFnおよびTMFnをそれぞれ固体と溶液の状態で照射し、いくつかのフラクションに分離して検討することにした。

2. 実験

ターゲット物質 フェロセンはAldrich Chemical Co. Inc. のものを再結晶によって精製したものを用いた。TMFnは1,3-ジブロモプロパン、シクロペンタジエンおよび塩化オキニウムを原料として合成し、アルミナによるクロマトグラフ法および再結晶により精製して用いた。両物質とも赤外線吸収スペクトロメーターでスペクトルを観測し、標準のパターンと一致することを確認した。

照射 固体での照射は約0.2gのFnまたはTMFnを石英アンブルに減圧封入し、ドライアイス温度でBrookhaven Medical Research Reactorの気送管で10分間照射した。照射位置での熱中性子束密度は $\sim 1 \times 10^{13}$ n/cm²·sec, 速中性子束密度は $\sim 3 \times 10^{11}$ n/cm²·sec, γ 線の線量率は $\sim 5 \times 10^5$ R/hrと推定される。

溶液での照射は約0.3gの物質を25mlの乾燥したn-ヘキサンまたはジメチルスルフォキシド(DMSO)に溶解し、石英アンブルに入れ、脱ガスをおこなってから封じ切りターゲットとした。照射は固体の場合と同じ位置で同一時間おこなったが、冷却はしなかった。この位置での温度は50~70℃と推定される。

化学分離 固体で照射した場合は(1)昇華させる、(2)昇華の後クロマトグラフ法で精製する、(3)ヘキサンに溶解し塩酸で抽出の後クロマトグラフ法と昇華により

精製するという三種の方法を用いた。溶液で照射した場合はヘキサンについては(3)を適用し、DMSOについては(4)沈殿法(多量の氷水中に注ぎターゲット物質を析出させる)につづいて(3)と同様の分離法でいくつかのフラクションに分離した。

化学分析 昇華したフラクションおよび回収したターゲット物質のフラクションはヘキサンに溶解してそのまま吸光光度法で求めたが、その他のフラクションは硝酸と過塩素酸で処理して有機物を分解した後、オルトフェナントロリンで発色させて比色法により鉄含有量を求めた。

放射能測定 それぞれのフラクションの放射能はTMC社の400チャンネル波高分析器(3"×3"φ NaIクリスタル)を用い、⁵⁹Feの1.09 MeVのγ線を測定した。大部分の測定試料は計数誤差が3%以内になるように測定時間を選んだが、一部の試料は放射能が少ないために誤差が10%をこえる場合があった。

3. 結果と考察

交換反応 予備的な実験によればアセトン中におけるFn⁰およびTMFn⁰とFe²⁺との間の交換は室温で48時間おいてもほとんど認められないが、Fe³⁺との間では両物質とも酸化されて、フェリシニウムイオン(Fn⁺)またはTMFn⁺イオンが生ずる。またFn⁰とFn⁺およびTMFn⁰とTMFn⁺の間の交換は非常に早いことがわかった。したがって上記の化学分離はすべて担体を用いずにおこなった。

固体で照射した場合の結果 オー表に示したように異なった分離法でターゲット物質を回収して得られたリテンション値は分離法(1)が最も大きく、分離法(3)が最も小さい。この傾向はTMFnよりFnの方が顕著である。これは昇華法では照射後熱アニーリングをおこなったことになるので、抽出法の場合より大きなリテンション値を示し、そのアニーリングの影響をFnがTMFnより受けやすいと考えることができる。

溶液で照射した場合の結果 オー表に示したようにリテンション値は固体の場合にくらべて著しく小さく、大部分の放射能はターゲット物質以外のフラクションに存在することになる。溶液の場合は放射線による分解、酸化、重合などが起きていて、ターゲット物質の構造の差より溶媒が異なることの方が最終的の化学形分布の決定に重要な役割を果たしているものと考えられる。

オー表 固体での照射

| 物質 | 分離法 | リテンション(%) |
|------|-----|------------|
| Fn | (1) | 31.5 ± 1.5 |
| | (2) | 28.3 ± 0.9 |
| | (3) | 19.9 ± 0.1 |
| TMFn | (1) | 12.3 ± 0.3 |
| | (2) | 12.0 ± 0.4 |
| | (3) | 11.4 ± 0.1 |

オー表 溶液での照射

| 物質 | 溶媒 | リテンション(%) |
|------|------|-------------|
| Fn | ヘキサン | 0.50 ± 0.06 |
| | DMSO | 0.44 ± 0.07 |
| TMFn | ヘキサン | 0.42 ± 0.01 |
| | DMSO | 0.28 ± 0.04 |

1) N. Sutin, W. Dodson; J. Inorg. Nucl. Chem., **6**, 91 (1958).

2) H. Ebihara, M. Hillman; 米国化学会東部支部大会にて一部講演, (1971)

溶液および凍結状態におけるホットアトム化学(第4報)
 トリスアセチルアセトナトクロム(Ⅲ)のベンゼン溶液系に
 おけるホットアトム反応.

1B-7

(東大・理) ○富永 健・西 保夫

緒言 讀者らは、従来研究されていなかった錯化合物有機溶液系の中性子照射に伴うホットアトム反応について系統的な研究に着手し、トリスアセチルアセトナトコバルト(Ⅲ)やトリスニトロソナフトラトコバルト(Ⅲ)のベンゼン溶液系における ^{60}Co のホットアトム反応では、配位子と安定な錯体を生成しやすい金属の塩の添加が溶液中のサーマル反応の抑制に有効であることを明らかにした¹⁻³⁾。本報では、 ^{51}Cr のホットアトム反応に着目し、照射したトリスアセチルアセトナトクロム(Ⅲ)ベンゼン溶液系、および固体で照射したこの錯体のベンゼン溶液について同様な金属塩の添加効果(スカベンジャー効果)を検討した結果を報告する⁴⁾。

実験方法 $0.3\sim 0.5\text{M}$ $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ベンゼン溶液(体積比約10%のエタノールに種々の金属塩を溶解して添加)をTRIGA II型原子炉で室温で5分間中性子照射(熱中性子束 $5 \times 10^{11}\text{ n/cm}^2\cdot\text{sec}$)したのち、 0.01M の Cr^{3+} を含む 0.3M のシュウ酸水溶液による溶媒抽出法で分離を行ない、 ^{51}Cr のretention値を求めた。固体の $\text{Cr}(\text{acac})_3$ はドライアイス温度で5分間照射したのち、種々の金属塩を含むベンゼン溶液(エタノール10%を含む)に溶解して同様な分離を行った。

結果 (1) 図1に示すように、 0.5M $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ベンゼン溶液に予め金属塩を添加して照射すると、溶液中のサーマル反応が抑制されて見かけのretention値が減少し、 Fe^{III} や Al 塩が 10^{-2}M 程度含まれている溶液のretentionは $\sim 0.1\%$ という低い値となる(\rightarrow primary retention)。

(2) このようなスカベンジャー効果の大きさを比較するため、同一濃度($5 \times 10^{-3}\text{M}$)の金属塩を添加したときの見かけのretention値の減少率(%)をその金属のアセチルアセトン錯体

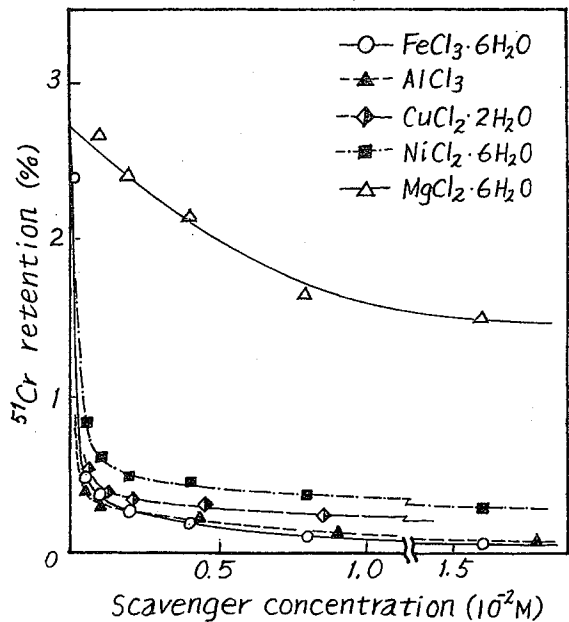


Fig. 1

の安定度定数(水溶液系)に対してプロットしたものが図2である。既報の $\text{Co}(\text{acac})_3$ ベンゼン溶液系の場合^{1,2)}と同様、配位子と安定な錯体をつくりやすい金属の塩のスカベンジャー効果が大きいことがみとめられる。このような傾向は、照射後溶液を5日間放置したのち分離しても直後分離の場合とほとんど変わらない。

(3) 金属塩のかわりにアセチルアセトンを加した $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ベンゼン溶液系の照射では、図3のようにアセチルアセトン濃度に伴って retention の急激な増加がみとめられるが、これはサーマルな再結合反応が促進されるためと考えられる。

(4) 照射した固体錯体をアセチルアセトン-ベンゼン溶液に溶解しても、図3のようにアセチルアセトン濃度に対して鋭敏な retention の増加がみとめられる。 retention の経時変化は、アセチルアセトン-ベンゼン溶液中の方がベンゼンだけに溶解した場合よりもすみやかであるが、 Fe^{III} 塩を予め添加しておけば溶解後数日経過しても retention 値は全く変化しない。

(5) 以上のように、さまざまな金属塩を予めスカベンジャーとして添加すれば、溶液中のサーマル反応が抑制され、溶液系での primary retention や、固相での真の retention が実験的に容易に求められることが確かめられた。

文 献

- 1) T. Tominaga, K. Fujiwara, Bull. Chem. Soc. Japan 43, 2279 (1970).
- 2) T. Tominaga, T. Sakai, K. Fujiwara, *ibid.*, in press.
- 3) T. Tominaga, T. Sakai, *ibid.*, 投稿中.
- 4) T. Tominaga, Y. Nishi, Radiochem. Radioanal. Letters, 投稿中.

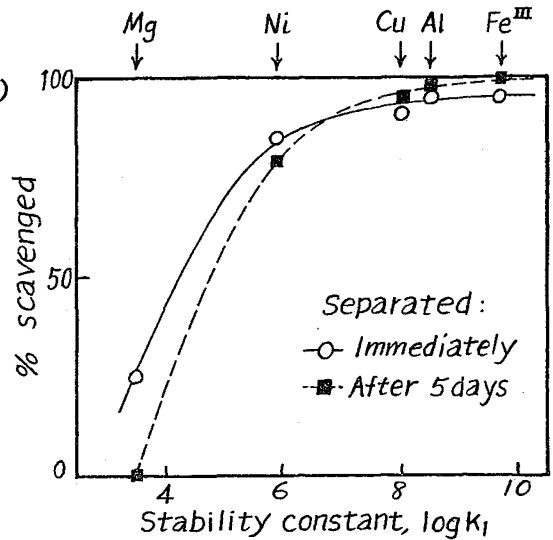


Fig. 2

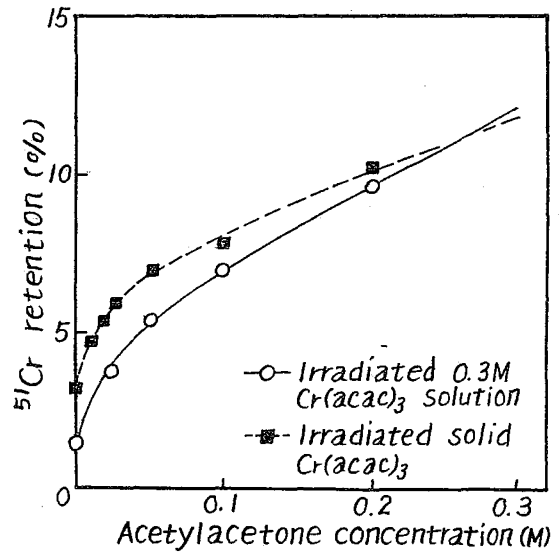


Fig. 3

^{35}S 反跳原子と有機化合物との反応

北里大学 ○新澤和裕
理化学研究所 滝 幸

緒言. $^{35}\text{Cl}(\text{n}, \text{p})^{35}\text{S}$, $^{34}\text{S}(\text{n}, \text{e})^{35}\text{S}$ の反応によって生成する反跳 ^{35}S 原子と有機化合物の反応に関する報告は乏しい。これは ^{35}S が短ベータ放射体であるので定量的測定が困難なことと、イオウを含む有機化合物が ^{14}C , ^{11}C および ^3H に比べて一般的で自由から思われる。しかし自由イオウ原子はカルベン等と同じように2価のラジカルとして反応することが知られているので、 ^{35}S が反跳エネルギーを有する diradical として興味ある反応が生ずることが期待される。

筆者等は先に ^{35}S を用いたベンゾチアゾール ($\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{S}$) に反跳 ^{35}S 原子が反応すると ^{35}S は分子内のイオウ原子と衝突交換することによって ^{35}S と安定イオウ原子がお互にかわる割合について報告した。これによると8位のイオウ原子の交換比率は95%以上であり、1位のそれは5%以下であることがわかった。またこの交換比率は2-メチルベンゾチアゾール ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{S}-\text{CH}_3$) についてもベンゾチアゾールと殆んど同じであることから $\text{C}-\text{S}-\text{H}$, および $\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$ 結合のイオウ原子の交換に大きな差位があることを示している。このことにより分子内の安定イオウ原子と ^{35}S との交換のおこるおこりや互換交換の際に生ずる一時的な中間体の安定度に関係していると推論した。

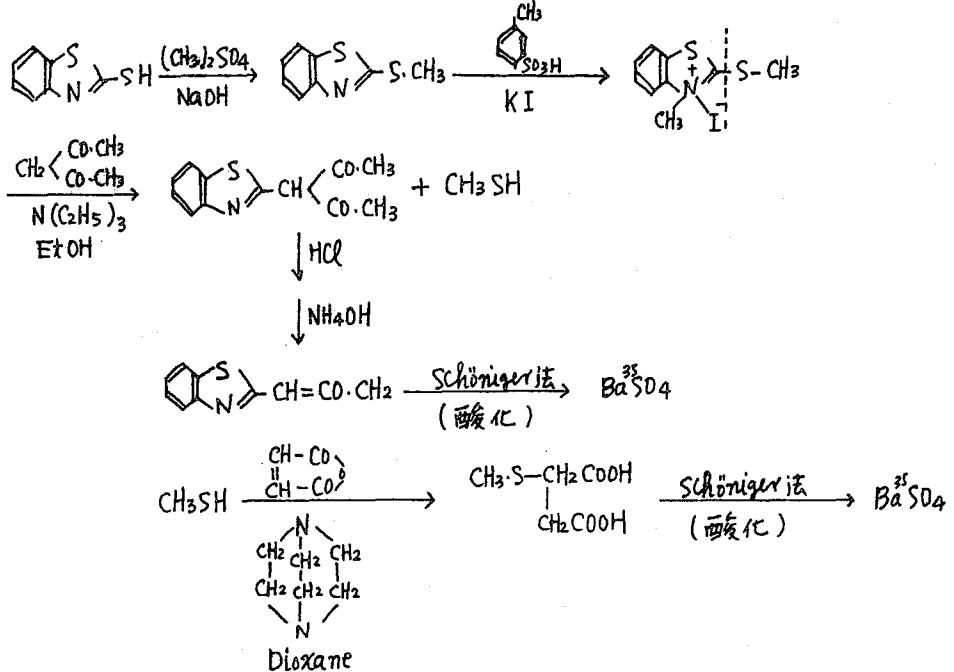
また $^{35}\text{Cl}(\text{n}, \text{p})^{35}\text{S}$, $^{34}\text{S}(\text{n}, \text{e})^{35}\text{S}$ で生成する ^{35}S はそれぞれ 17 KeV , および 0.8 KeV の反跳エネルギーを有しているが、安定イオウ原子と ^{35}S との衝突交換は反跳原子がある程度のエネルギーレベルまで落ちた後に交換反応が起るものと思われ、から分子内の自由イオウ原子と ^{35}S との交換反応の過程に反跳エネルギーの相違による大きな差位は無いように思われるが、交換比率のちがいはあるか差が生じている。すなわち、 $^{34}\text{S}(\text{n}, \text{e})^{35}\text{S}$ 過程から生ずる ^{35}S を用いたとき1位の交換比率が上昇するということである。このことに関して、現在のところ充分の説明はついていないが、Dr. P. Lieberman (Interuniversity Reactor Institute)⁽²⁾ により反跳エネルギーの差が ^{35}S の交換比率の差に関連しているのでは無いかという示唆を与えられている。

今回は ^{35}S 反跳原子の $\text{C}-\text{H}$, および $\text{C}-\text{CH}_3$ 結合への挿入反応について ^{35}S を用いたベンゾチアゾール ($\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{S}$) および 2-メチルベンゾチアゾール ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{S}-\text{CH}_3$) を用いて検討を行った。一般に熱エネルギーの diradical は $\text{C}-\text{H}$ 結合への挿入反応は認められているが、 $\text{C}-\text{C}$ 結合への挿入反応は起らないとされている。事実 CDS の光分解反応によって生成する S 原子は炭化水素の $\text{C}-\text{H}$ 結合への挿入が報告されている。

が C-C 結合への挿入については未だ報告されていない。(3)

今、 ^{35}S 放射性原子がベンゾチアゾールおよび 2-メチルベンゾチアゾールの両化合物に反応したと見られる。すなわち $\text{C}-\text{H}$, および $\text{C}-\text{CH}_3$ 結合への挿入反応が起るは生成物の中にメルカプトベンゾチアゾール ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S}-^{35}\text{SH}$) および 2-メチルメルカプトベンゾチアゾール ($\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{S}-^{35}\text{S}-\text{CH}_3$) の化合物が生成する筈である。したがってこれら化合物の放射能強度の比は $\text{C}-\text{H}$, および $\text{C}-\text{CH}_3$ 結合への挿入反応速度定数の比 ($R_{\text{C-H}}/R_{\text{C-CH}_3}$) として表わすことができるであろう。

実験法は ^{35}S の生成源として塩素を水と水の化合物の塩酸塩の形として用いた。この場合の分子中の ^{34}S の割合は少ないので主として ^{35}S (n, p) ^{35}S 反応が ^{35}S 生成の主反応であると考えてよい。中性子照射には日本原子力研究所 JRR-3 炉 (出力 10 MW, 中性子束 $2 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2\text{-sec}$, 照射時間約 200 時間) にまわり行い、照射後、担体としてベンゾチアゾール, 2-メチルベンゾチアゾール, メルカプトベンゾチアゾールおよび 2-メチルメルカプトベンゾチアゾールを加え、各々の成分を抽出、蒸留により分離し次の反応により ^{35}S 原子の放射能強度をもとめた。



放射能強度の測定は上記の反応に示したように各化合物を硫酸バリウムの飽和放射能として端窓型 GM 計数管により測定した。

反応結果は 2-メチルベンゾチアゾールについては ^{35}S の $\text{C}-\text{CH}_3$ の挿入は約 10% の放射化学的収率を示し、ベンゾチアゾールの $\text{C}-\text{H}$ の挿入はかなり高い放射化学的収率を示した。これらの結果より反応機構について推察する。

(参考文献)

- (1) KO Tahi Bull. Chem. Soc. Japan 43 2626-2628 (1970)
- (2) P. Kielerman Nucl. Phys. A96 658 (1959)
- (3) H. E. Gunning et al. J. Amer. Chem Soc. 85 2349 (1963)

反跳トリチウム原子と有機化合物との反応

(東大理) ○滝口秀樹 森川尚威 島村 修

核反応 ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{H}$ によって生ず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、芳香族化合物の反跳トリチウム化反応における置換基の効果の検討を目的とし、次の実験を試みた。

- (1) ニトロベンゼンのトリチウム化
- (2) アニリンのトリチウム化
- (3) トルエンおよびアニリンの競争的トリチウム化

実験方法

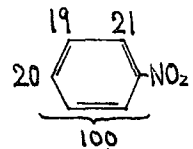
(1)と(2)の場合は芳香族化合物に対し7/2モルの炭酸リチウムを含む混合物を、(3)の場合はトルエン、アニリン、炭酸リチウムをそれぞれ等モル含む混合物(表1に組成の一例を示す)を石英アンブルに $10^3\sim 10^4\text{mmHg}$ の空気減圧下に封入して、TRIGA MARK II 原子炉(立教大原研)で $5\times 10^{14}\text{n/cm}^2\cdot\text{sec}$ の中性子を6時間照射した。照射後、ろ過法によって有機物と炭酸リチウムを分離し、有機物は、さらに蒸留およびガスクロマトグラフ装置で単離精製した。その純度をラジオガスクロマトグラフで検定した後、比放射能を決定した。次に分子内のトリチウム分布状態を知るために、ニトロベンゼンおよびアニリンの場合は、それぞれよりアセトアニリド、 β -ブロムアセトアニリド、2,4,6-トリブロムアニリンを合成し、トルエンの場合は、それより安息香酸、 β -ブロムアセトアニリド、2,4,6-トリブロムアニリン、3,5-ジニトロ安息香酸を合成し、再結晶法で精製した後に、各化合物の比放射能を決定した。なお比放射能は、液体シンチレーション計数法により、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。なお測定の間誤差は1%以内である。

表1. 照射試料の組成の一例

| | | |
|--------------------------|--------|---------------------------------|
| PhCH_3 | 3.53 g | ($3.84\times 10^2\text{mol}$) |
| PhNH_2 | 3.57 | ($3.84\times 10^2\text{g}$) |
| Li_2CO_3 | 2.84 | ($3.85\times 10^2\text{g}$) |

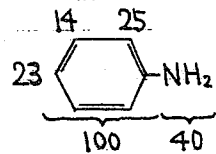
結果と考察

(1)ニトロベンゼンのトリチウム化。
分子内のトリチウム分布状態は既報のトルエン、ベンゾニトリルの場合と同様にほぼ均等分布であることが確認された。



(2) アニリンのトリチウム化.

ニトロベンゼンと対照的に、強い電子供与性置換基を持つアニリンでは、右図の如く、不均等なトリチウム分布状態であることが確認された。



(3) トルエンおよびアニリンの競争的トリチウム化.

アニリンおよびその誘導体の比放射能の一例を表2に示す。

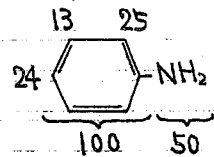
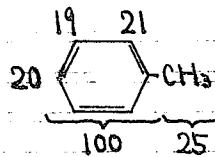
トルエンおよびアニリンの分子間のトリチウム分布を表3に示す。競争系におけるそれぞれの分子内のトリチウム分布状態は右下図の如くである。

表2. アニリンおよびその誘導体の比放射能 (dpm/mol)

| | | |
|-----------------|-------|--------------------|
| アニリン | (無希釈) | 9.32×10^9 |
| アニリン | (希釈) | 5.26×10^8 |
| アセトアニリド | (") | 3.55×10^8 |
| p-ブロムアセトアニリド | (") | 2.70×10^8 |
| 2,4,6-トリブロムアニリン | (") | 9.35×10^7 |

表3. トリチウムラベル比

| | PhNH ₂ /PhCH ₃ |
|------|--------------------------------------|
| 分子全体 | 1.80 ± 0.04 |
| 芳香核内 | 1.43 ± 0.02 |



既報の結果を考へ合わせると、ベンズニトリル、トルエン、アニリンの芳香核内の各位置の相対反応性は表4のようになる。

なお芳香族化合物の放射線分解による組成変化は無視できることが同位体希釈分析法によって確認された。

表4. 芳香核内の各位置の相対反応性

| | PhCN | PhCH ₃ | PhNH ₂ |
|------|------|-------------------|-------------------|
| オルト位 | 1.0 | 1.2 | 2.0 |
| メタ位 | 1.0 | 1.1 | 1.0 |
| パラ位 | 1.0 | 1.1 | 1.9 |

以上の知見をまとめると、次のようになる。

- (i) 電子供与性の大きい置換基のついている芳香核ほどトリチウム置換されている。しかも親電子反応に対して活性化されている核位置のみが増している。
- (ii) 電子吸引力あるいは弱い電子供与性置換基のついている芳香核のトリチウム分布はほぼ均等である。

1) 滝口、森川、島村、第14回放射化学討論会 (1970年千葉)

アセチルアセトナト錯体混晶中の ^{57}Co EC ホットアトム効果
および放射線分解の研究*

(お茶の水女子大・理) 岩上 浩子, 佐野 博敏

緒言 ^{57}Co の EC 崩壊によつて生成する ^{57}Fe の酸化状態は、一般に $^{57}\text{Fe(II)}$ および $^{57}\text{Fe(III)}$ の両状態をとることが多い。Co(II) 化合物において $^{57}\text{Co(II)}$ から $^{57}\text{Fe(III)}$ の生成する機構は、EC 崩壊にともなうオージェ効果による Fe 原子の電離の中和が不完全であるためと説明されている。他方、Co(III) 化合物における $^{57}\text{Fe(II)}$ の生成機構については、コバルトと鉄のイオン半径の差にもとづくための "internal pressure" 説があるが、われわれはこの説を否定する根拠として、 $^{119\text{m}}\text{Sn}$ の IT(IC) 崩壊においても親原子と異なる酸化状態、すなわちいわゆる "異常酸化状態" の観測されること、¹⁾ およびトリスアセチルアセトナト鉄(III) 中に混晶としてドープした $^{57}\text{Co(acac)}_3$ も $^{57}\text{Fe(II)}$ の酸化状態を示すこと、²⁾ などを報告した。さらにこの $^{57}\text{Fe(II)}$ 生成の可能な機構として、われわれは一種の放射線化学的過程と類似の過程を想定し、この立場から今回報告するような研究をおこなった。

実験 放射線化学的過程と EC 崩壊にともなう過程との類似性を比較するため、マンガーン(III)、コバルト(III)、および鉄(III) のトリスアセチルアセトナト錯体中に、 $^{57}\text{Fe(III)}$ のトリスアセチルアセトナト錯体を混晶としてドープしたものについて Co-60 による γ 線照射をおこなない、 $\sim 10^9 \text{ r}$ 照射した試料をメスバウアー吸収体として用い、 ^{57}Fe の存在状態をメスバウアー分光学的にしらべるとともに、これらホスト錯体中に $^{57}\text{Co(III)}$ のトリスアセチルアセトナト錯体をドープしたものをメスバウアー線源試料として用い、EC 崩壊で生成した ^{57}Fe の存在状態をメスバウアー分光学的にしらべ、両結果を比較した。

混晶の調製法としては、ホスト錯体とドープすべき錯体をベンゼン溶液としておき、液体窒素で凍結後 $-10 \sim -20^\circ\text{C}$ に保つて真空蒸溜して溶媒を除去した。このようにして得たものが混晶であることは、混合物の X 線回折図形を示さないことでも確かめた。

γ 線照射試料からは放射線分解生成物が気体として得られるか、ホスト錯体についての照射試料については、ガスクロマトグラフ法により生成気体化学種の分析を参考までにおこなった。

結果および考察 γ 線照射をうけた $(\text{Mn}, ^{57}\text{Fe})(\text{acac})_3$, $(\text{Co}, ^{57}\text{Fe})(\text{acac})_3$ および $(\text{Fe}, ^{57}\text{Fe})(\text{acac})_3$ 吸収体試料のメスバウアースペクトルと、 $(\text{Mn}, ^{57}\text{Co})(\text{acac})_3$, $(\text{Co}, ^{57}\text{Co})(\text{acac})_3$, および $(\text{Fe}, ^{57}\text{Co})(\text{acac})_3$ 線源試料のメス

パウアースペクトルを図1に示した。これからみとめられるように、 γ 線照射を受けた錯体混晶中に存在する ^{57}Fe の化学的状態と、 ^{57}Co のEC崩壊で生成した ^{57}Fe の状態との間にはあきらかに類似性があると考えられる。

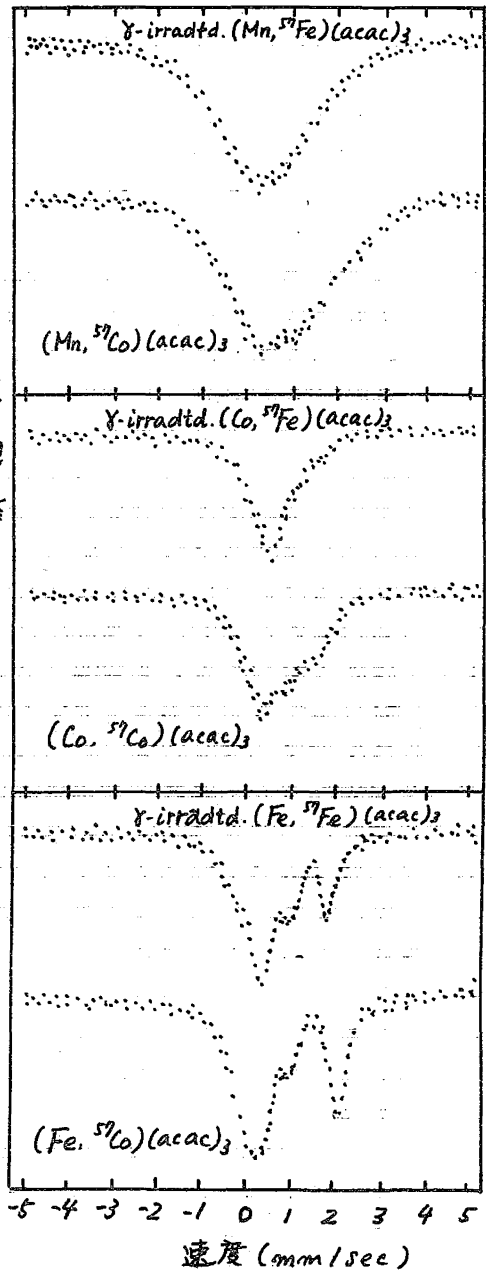
これは両過程における ^{57}Fe の酸化状態をさめる機構がかなり似ていることを暗示しているといえよう。

$\text{Fe}(\text{acac})_3$ をホスト錯体とする場合は、他の場合とやや異なるスペクトル形状を示すが、これはドーピング、あるいは生成する化学種がホスト化学種と同一であることによる効果があるのか、あるいは他の効果によるものかあきらかではない。 γ 線照射もしくはEC崩壊にともなう放射線化学的効果がホスト錯体により異なるという影響も原因となり得ると考えられる。

ガスクロマトグラフ法の分析結果では、これら3着に於いてのホスト錯体の放射線分解生成物はほぼ類似していた。この点はさらに検討中である。

γ 線照射過程とEC崩壊過程とでは、 ^{57}Fe 周囲のスプールにおける電離もしくは励起化学種の分布はかならずしもひとしくない可能性はあるか、ここに示されたいような類似性は ^{57}Co のEC崩壊により生成する ^{57}Fe の化学的状態を決定する機構について重要な示唆を与えておるであろう。

透
過
率



* 核 γ 線共鳴の化学への応用、 $\ast 37$ 報

1. H. Sano, M. Kanno, Chem. Comm., 1969, 601.
2. H. Sano, K. Sato, H. Iwagami, Bull. Chem. Soc., 44, No. 9 (1971).

$^{57}\text{Co(II)}$ 錯体におけるEC壊変で生成する ^{57m}Fe の化学状態
のメスバウアー分光法による研究

(東大理) ○魏 和祥 竹田満洲雄 齋藤信房

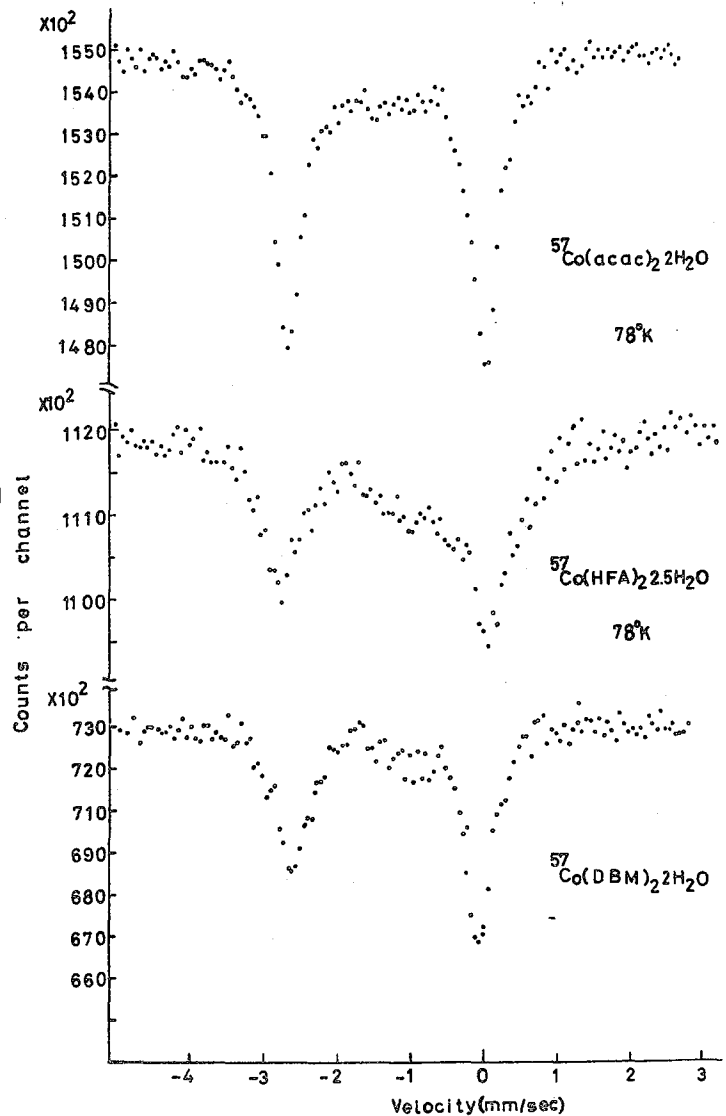
メスバウアー分光法を利用したホットアトム化学的研究は最近よく行われている、特に ^{57}Co で標識した化合物におけるEC壊変の化学効果のメスバウアー分光法による研究はかなり多数行われているが、議論の中心は ^{57m}Fe の化学状態についてである。本研究の対象としては五つの系の化合物を選んだ、即ち(1) $^{57}\text{Co}(\text{R}'\text{COCHCOR}')_2 \cdot 2\text{PY}$ ($\text{R}' = \text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CF}_3$, $\text{PY} = \text{pyridine}$) (2) $^{57}\text{Co}(\text{R}'\text{COCHCOR}')_2 \cdot \chi\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CF}_3$ $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CF}_3$, $\chi = 0, 2, 2.5$) (3) $^{57}\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot \text{B}$ ($\text{B} = 2\text{H}_2\text{O}, 2\text{PY}, 2\text{NH}_3, \text{DIPY}$) (4) $\text{M}^{57}\text{Co}(\text{acac})_3 \cdot \chi\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$, $\chi = 0, 1$) (5) $^{57}\text{Co}(\text{DBM})_2 \cdot \text{U}_2$ と $^{57}\text{Co}(\text{DBM})_2 \cdot \text{U}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$)等。以上の諸系を選んだ理由は、(1)と(2)は β -ジケトンの置換基効果を、(3)系は H_2O 、 PY 、 NH_3 、 DIPY の配位子効果を、(4)はアルカリ金属イオンの影響を、(5)はピリジンにおける2, 3位置での置換基による ^{57}Co との化学結合の影響を調べるためである。

実験: A)これらの系列のコバルトおよび鉄化合物(非放射性)の性質はX線、IR, UV, DTAなどの諸方法を用いて調べた。B) 標識化合物の合成は、非放射性化合物の合成と同じ方法で行った。非放射性 Co(II) 錯体の合成方法は系(1)は文献(一)と同じ、系(2)は文献(二)を引用した、系(4)は文献(三)を改良したものを、系(5)は文献(四)を利用した。すべての標識化合物は約1mCiの $^{57}\text{CoCl}_2$ (Carrier 20mg CoCl_2)水溶液又はエタノール溶液を使って合成した。それらを線源として $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 吸収体に対するメスバウアースペクトルを測定した。C) 対応する Fe(III) 錯体を同じ方法で合成して吸収体とし、 $^{57}\text{Co}(\text{Cu})$ 線源を使ってメスバウアースペクトルを測定した。B)C)両方共に78°K, 202°K, および室温で測定を行った。 δ はすべて $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 基準に換算した。

結果と考察

I) $^{57}\text{Co}(\text{R}'\text{COCHCOR}')_2 \cdot 2\text{PY}$ 系について： ^{57m}Fe の化学状態は大部分 Fe^{2+} の状態て存在する、置換基の δ と ΔE_Q に対する影響は吸収体実験の結果と同じ様に $\text{CF}_3 > \text{CH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5$ の順に増加する、しかし $^{57}\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{PY}$ 、 $^{57}\text{Co}(\text{DBM})_2 \cdot 2\text{PY}$ の ΔE_Q は吸収体 $\text{Fe}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{PY}$ 、 $\text{Fe}(\text{DBM})_2 \cdot 2\text{PY}$ の ΔE_Q とは非常に違っており、これは親分子構造と Fe(III) 錯体の分子構造の相違から説明される。II) $^{57}\text{Co}(\text{R}'\text{COCHCOR}')_2 \cdot \chi\text{H}_2\text{O}$ ($\chi = 2, 2.5$)系について： ^{57m}Fe の化学状態は CF_3 、 CH_3O 置換基を持つ錯体の方は主として Fe^{2+} と Fe^{3+} が存在する、 C_6H_5 置換した場合は Fe^{3+} が主として見られるが CH_3 置換した場合は Fe^{2+} しか観測されない。 δ と ΔE_Q の値は吸収体実験

の値と同じ様に $\text{CH}_3 > \text{CF}_3$
 $> \text{C}_6\text{H}_5$ 置換基の順
 に増加する (III) ^{57}Co (acac)₂B の系について
 : δ の値は $\text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3 >$
 $\text{Dipy} > \text{PY}$ 配位子の順に
 増加する、 ΔE_a の値は
 $\text{Dipy} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{PY}$ の順
 で、吸収体実験の結果で
 同じ順を示す。(IV)
 $\text{M}^{57}\text{Co}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=0$
 , 1 系について : δ の値
 は $\text{Na} < \text{Li} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ の順
 に増加する、 ΔE_a の値は
 $\text{Na} > \text{Li} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ の順に
 減少する。 ^{57}Fe の酸化状
 態は主に鉄二価で存在す
 る。(V) $^{57}\text{Co}(\text{DBM}^R)_2\text{U}_2$
 と $^{57}\text{Co}(\text{HFA}^R)_2\text{U}_2$ につい
 て : ^{57}Fe の化学状態は
 主に Fe^{2+} で存在する、 δ
 ΔE_a の値は両者共に $\text{CH}_3 >$
 C_6H_5 の順に、そして
 $^{57}\text{Co}(\text{DBM}^R)_2\text{U}_2$ の δ は
 $^{57}\text{Co}(\text{HFA}^R)_2\text{U}_2$ より大き
 い、逆に後者の ΔE_a は前
 者の ΔE_a に比べ約二倍大
 きい、これらは両者の
 ^{57}Fe の化学結合の相違か
 ら説明される。



文献 : (一) Hashagen J.T., and Fackler Jr. J.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **87** 2821
 (1965) (二) Cotton. F.A., and Holm R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **82** 2979 (1960)
 (三) Dwyer F.P., and Sargeson A.M., *J. Roy. Soc. N.S. Waskey* **1956** 28
 (四) Downs A.W., McWhinnie W.R., Naik B.G., and Osbourne R.R., *J. Chem.*
Soc. (A) **1970**, 2624-6

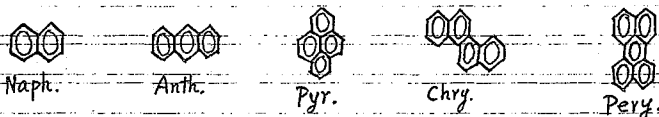
メスバウアー効果による多環芳香族化合物-鉄錯体の研究

○(愛媛大工) 中山祐輔, (九大理) 高島良正

緒言 ペリレン-鉄化合物については半導体材料として米国特許(3231500, 1/1966)に記述されているが, その構造や化学的性質は明らかにされていなく, われわれはこのペリレン-鉄化合物のほかになフタレン, アントラセン, ピレン, クリセンなどの多環芳香族化合物と塩化鉄との反応や, 反応生成物の放射線分解の挙動を主としてメスバウアー分光法によって追跡した。反応生成物の構造については, まだはっきりした結論は得られていないが, いろいろ興味ある事実がみいだされた。

多環芳香族化合物と塩化鉄(II, III)の反応

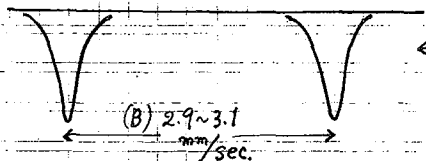
用いた芳香族炭化水素の構造式は次のとおりである。



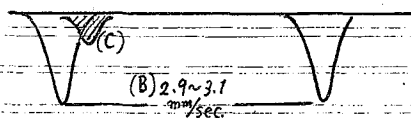
これらの有機化合物をベンゼンに溶かし, 一分子塩化鉄(II or III)をエーテルに溶かし, 兩者を混合する。この際有機物と無機物のモル比を(1:1), (1:2)に変えたものについて, 混合後溶媒を加熱蒸発して沈殿を析出させたり, 乾燥窒素ガス気流で蒸発させたりして反応条件を変化させた。いずれの場合も青黒色沈殿が得られたが, メスバウアースペクトルを測定したところ, 条件の違いによって異なる物質が得られることがわかった。

生成物の粉末X線回折の結果は原料物質とは全く異なる強い吸収線が得られ, 結晶性錯体が得られたことを示している。また生成物の赤外吸収スペクトルや可視吸収スペクトルの結果も, 芳香族炭化水素と塩化鉄の間に錯体が生成したことを示している。

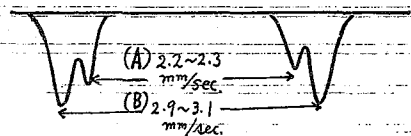
メスバウアースペクトルは次のように条件により違ったパターンが得られ, 違った化学種の生成を暗示している。



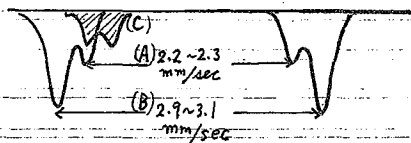
← 芳香族化合物と $FeCl_2$ の反応生成物。



← ビレンやアントラセンと $FeCl_3$ を反応させ、加熱して沈殿を析出させたときの生成物。
(C)のピークはほとんど出ない場合もある。



← ビレンやアントラセンと $FeCl_3$ を反応させ、窒素気流で蒸発析出させたときの生成物。
(A)と(B)の面積比は条件により異なる。



← フリセンと $FeCl_3$ を反応させ、加熱して沈殿を析出させた場合や、ペリレンと $FeCl_3$ を反応させ、窒素気流で蒸発させたときの生成物。

上図に示したように芳香族化合物と無水塩化第一鉄を生成物とした場合は、第一鉄はほとんど還元されて、2種の第一鉄錯体を作っている。この還元はベンゼン環からのHによるもので、反応中HClの発生がみられる。(A),(B)2種の化学種が知られるが、含まれる有機部分の違いによるメスバウアーパラメータの違いはほとんどなく、isomer shiftは(A)=1.45~1.46 (B)=1.47~1.48、四極子分裂は(A)=2.2~2.3, (B)=2.9~3.1 (mm/sec)程度である。これは芳香族化合物-塩化鉄の分子間化合物が塩素原子を仲介として起こるため、有機部分の鉄核に与える影響が小さいためであろう。すなわちベンゼン環のπ電子が電子供与体となり、塩化鉄の塩素原子が受容体となって結合していると考えられる。

多環芳香族化合物と塩化鉄錯体の放射線分解

上記(A),(B),(C)3種の化学種を含むものを ^{60}Co γ線で照射したときは、 5×10^7 Rad程度の吸収線量で(A)はほとんど消失し、(B)と(C)に変わった。また 2×10^8 Rad程度では(A)が次第に消失し(C)に変わった。長時間照射ではすべて三個の鉄化合物に変わってしまう。(A)→(B)→(C)に変化することから(A)はかなり不安定な化合物で(B)にいたる中間生成物と思われる。(C)は有機物を含まない塩化鉄(III)の吸収で、この直接鉄錯体が完全に分解したものである。

錯体の化学分析の結果からみて、不安定な中間生成物の生成は存在する塩素量に関係があると考えられる。放射線分解における(A)→(B)の変化も放射線分解の結果、HClガスの放出が起こることによって促進されるものと考えられる。

ホットイオンの ESR

無機錯体照射生成物中の不安定原子価の検出

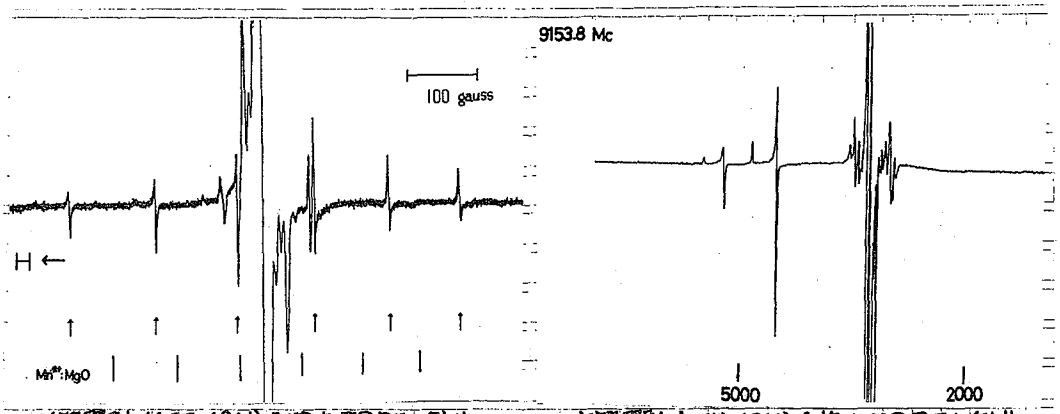
(東大理)

〇藤谷 順一 藤原 鍾男

Pd(II) や Co(III) の錯体では、 γ 線照射によって中心金属の還元された不安定な状態の生成されることか、ESRによって明らかにされ、還元された錯体か、原子価の異なる母錯体の結晶格子中に *site* を占めているという意味で、ホットイオンと名づけられた。^{1) 2)}

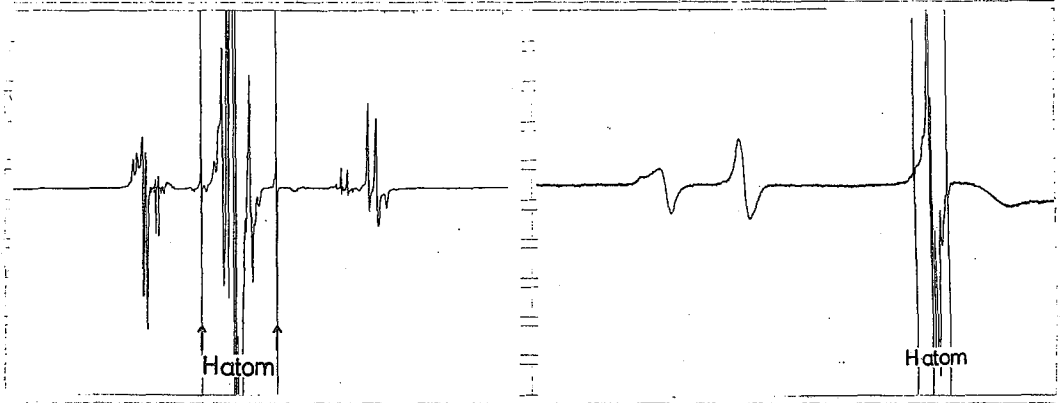
ESRを用いる利点は、母格子の大部分は破壊を受けないような照射線量の下で、常磁性中心として生成された少量のホットイオンを検出できることにある。ESRパラメーターから、ホットイオンの構造、電子状態について知見が得られるほか、単結晶試料を用いることによって、分散状態に生成されたホットイオンか、母格子中でどのように配向しているかを決定することなどできる。我々は γ 線を照射した $K_2[Zn(CN)_4]$ 、 $K_2[Cd(CN)_4]$ 中にそれぞれ生成されたホットイオン、Zn(I)、Cd(I) の ESR hyperfine spectrum から (1) ホットイオン $M(I)(CN)_4^{3-}$ は T_d 対称になわって C_{3v} 対称をもつこと、(2) Zn(I) は 1 species しか、Cd(I) は *distortion* の程度の異なる 4 species 生成されたこと、(3) Zn(I) と Cd(I) の各 species は母格子の M-CN 方向に配向しており、それぞれ 4 *site* からなること、を見出して報告した。^{3) 4)} γ 線を照射した $K_2[Hg(CN)_4]$ 中の Hg(I) は母格子の M-CN 方向からずれた方向に配向し、24 *site* からなっている。⁵⁾ Zn(II)、Cd(II)、Hg(II) は $(nd)^{10}$ の電子配置をもつから、還元によってあたりに加わる不対電子は s 軌道の性格が大きい。従って、これらの ESR スパクトルは大きな hyperfine splitting を示す点に特徴がある。

ホットイオンの中に従来得られなかった酸化数や配位状態を見出す可能性がある。本研究では、ESRを用いて常磁性のホットイオン、Tl(II) および Pb(III) を検出した。粉末および単結晶試料に $lig N_2$ 温度で、 ^{60}Co γ 線 (線量 $10^6 \sim 10^7 R$) を照射し、ひき続き $lig N_2$ 温度で ESR を測定した。(X band, 100 kHz 変調) γ 線を照射した $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ のスパクトル中の ~ 6100 gauss と ~ 7400 gauss のシグナルは $(5d)^{10}(6s)^1$ の電子配置をもつ Tl(II) のシグナルと同等される (^{203}Tl : 存在度 29.5%, ^{205}Tl : 存在度 70.5%, と $I = 1/2$)。 γ 線を照射した $(NH_4)_2PbCl_6$ のスパクトル中の ~ 5300 gauss のシグナルは同じ電子配置の Pb(III) のシグナルと考えられる (^{207}Pb : 存在度 22%, $I = 1/2$)。いずれも hyperfine interaction が強いために、きわめて高磁場にシグナルがあらわれるとともに、この周波数では、一部の transition のみか観測される。



γ 線照射 $K_2[Zn(CN)_4]$ 粉末 ESR スペクトル
(線量 $1 \times 10^5 R$)

γ 線照射 $K_2[Hg(CN)_4]$ 粉末 ESR スペクトル
(線量 $1 \times 10^6 R$)

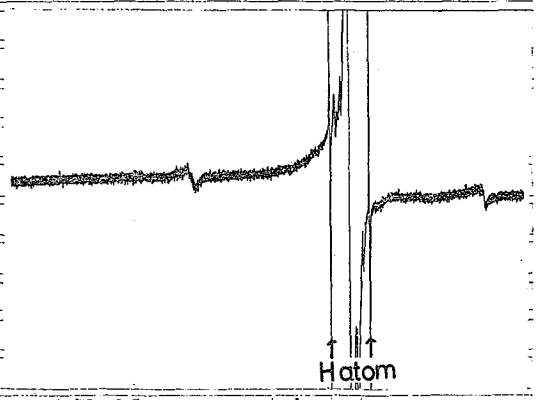


γ 線照射 $K_2[Cd(CN)_4]$ 粉末 ESR スペクトル
(線量 $1 \times 10^7 R$)

γ 線照射 $K_2CrO_4 \cdot 2H_2O$ 粉末 ESR スペクトル
(線量 $1 \times 10^7 R$)

<文献>

- 1) S. Fujiwara and M. Nakamura
J. Chem. Phys. 52, 6299 (1970)
- 2) S. Fujiwara, T. Watanabe and H. Tadano
J. Coord. Chem. in press
- 3) 藤谷順一 藤原鏡男
第9回 ESR 討論会講演 (東京)
- 4) 藤谷順一 藤原鏡男
日本化学会 第24年会講演 (大阪)
- 5) 藤谷順一 藤原鏡男
第14回放射線化学討論会講演予定



γ 線照射 $(NH_4)_2PbCl_6$ 粉末 ESR スペクトル
(線量 $1 \times 10^7 R$)

$^{80}\text{Br}-\text{CH}_4-\text{Kr}$ 系における熱イオン反応に依る
 $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ の附加的生成
 (原研)

若倉 研史 佐伯 正克 山川 岡造

緒言 著者は先に(I-T)反応に依り iniciated ^{80}Br はメタン中で hot 及び熱イオン過程に依り反応すること、更に主生成物の一つである $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ は主として熱イオン反応に依り生成されると結論した。ハ木は $\text{Br}_2/\text{CH}_4 = 0.029$ に係り、Kr-モデレーター効果を調べ、 $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$ は主として hot 反応に依り、 $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ は hot 及び熱イオン反応に依り生成されると報告している。この結果の相違は主として、モデレーターの高濃度側での生成物収率の差に基づいたものである。両実験は同じ条件下で行われており、 Br_2 濃度の差に依ると考えられる。今回 Kr-モデレーター m.f. を 0.8 に保ち、収率の Br_2 濃度依存性を調べ、 $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ が特異的依存性を示すことを見いだした。更にこれまでのデータの不一致を説明するために $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ の生成過程を議論した。

実験：実験は通常の方法に従い、 Br_2 の照射、 CH_4 添加物の混合、ラジエース7ロマトグラフに依る分離から行なう。 Br_2 の添加濃度は石英アルドソン管でイジアル圧力計を用いて測定した。個々のパーセント収率は全 ^{80}Br 放射能に対する相対収率と、Kr m.f. 0.7 のパーセント収率(溶媒採取法に依り $6.4 \pm 0.5\%$) とから求めた。

結果と考察 図1は $\text{Br}_2/\text{CH}_4 \approx 0.02 \sim 0.05$ に保つた場合の Kr-モデレーター一曲線を示す(全圧 $50 \pm 1 \text{ cmHg}$)。Kr 0 m.f. での収率(全有機収率 $6.4 \pm 0.6\%$, $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$: $4.3 \pm 0.4\%$, $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$: $2.1 \pm 0.2\%$) は Gordus, ハ木の結果とよく一致している。しかし $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ は最初是最初でも減少の傾向を示すが、Kr m.f. が 0.5 以上で増加の傾向を示す。Kr 1.0 m.f. で $2.8 \pm 0.3\%$ に外押される。これは明らかに熱イオン反応に依る $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ の附加的生成を示すものである。図2は $\text{CH}_4: 10 \text{ cmHg}$, $\text{Br}_2: 0.1 \sim 2.1 \text{ cmHg}$, Kr $40 \sim 32 \text{ cmHg}$ からの収率の変化を Br_2/CH_4 比に対してプロットしたものである。 $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$ は $0.6 \pm 0.1\%$ で全領域にわたりほぼ一定であるのに反し、 $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ は Br_2/CH_4 0.04 ~ 0.10 に幅広、極大をもちの変化を示す。

ハ木の実験では、Kr 1.0 への外押値は Kr m.f. 0 から 0.75 に基づいたものであるが、モデレーター一曲線は必ずしも Kr 高 m.f. 側での集約収率変化を示すとは考えられぬ。これら Fig1 に示して Kr m.f. 0 ~ 0.75 までの値を用いるならば Kr 1.0 での $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$ の収率 0 への外押は可能である。従ってハ木の得たモデレーター一曲線から得られる外押値は真の値からややずれた値とほりうる。

一方、 $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ の生成に関しては、データの不一致を説明する大きな原因の一

つに Kr 高濃度下での Br₂ の濃度の産出が考えられる。図 2 に示されるように CH₃⁸⁰Br はほとんど Br₂ 濃度依存性を示さず、CH₂⁸⁰BrBr は大きな依存性を示す。特に Br₂/CH₄ = 0.03 付近でその変化率が最も大きく、Br₂ の添加濃度の不正確さと結び合われるとこの種の示す不一致は容易に予想される。

CH₃⁸⁰BrBr の生成 CH₂⁸⁰BrBr の生成過程に関して図 1 に見られるように Kr を添加と共に最初だけ減少の傾向を示すことから一部 hot 反応に依る生成が考えられる。(n, r) 反応に依り生ずる ⁸⁰Br と CH₄ との反応から生ずる生成物比 CH₃⁸⁰Br/CH₂⁸⁰BrBr が約 8 であることから (佐伯らに依る報告 2-B-8)、今回の案に於ては熱イオン反応に依る CH₂⁸⁰BrBr の生成が主反応であると考えられる。Kr を添加に依る附加的の生成が起ることから、これらの定量的付値は求められなかった。

図 2 に於ける CH₂⁸⁰BrBr の挙動は、Br₂ がその生成に 2 通りに関与しているを示している。すなわち 1. Br₂ 濃度の増加と共に収率が増加過程と 2. 減少する過程が考えられる。1 に對する最も可能な過程は CH₃⁸⁰Br + Br₂ → CH₂⁸⁰BrBr + Br であり、2 に對しては Br₂ reactive scavenger 反応である。

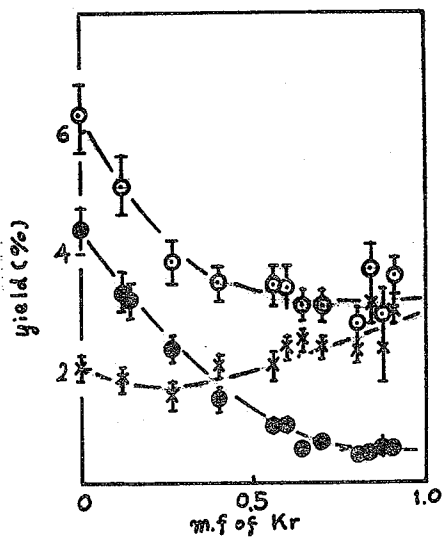


Fig 1
Kr-モデレータ-効果

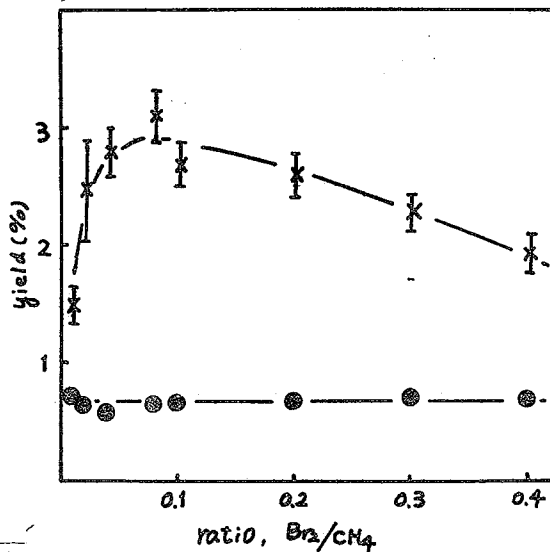


Fig 2
Kr 0.8 m.f での Br₂-濃度依存性

○: 全有収率, ●: CH₃⁸⁰Br, ⊕: CH₂⁸⁰BrBr

緒言 (I.T) 環変に依り生ずる⁸⁰Brはその高電荷、高運動エネルギーのためhet反応のほかは熱イオン反応も起しうる。先に $C_3H_8-C_2H_6$, $CH_3CH_2-CH_2Br$ の二成分系における⁸⁰Brの反応を調べ、これらの系では主としてhet反応が関与し、熱イオン反応は無視しうると結論した。さらに⁸⁰Br for H反応生成物である $m-C_3H_7Br$, $i-C_3H_7Br$ の添加物による収率の変化よりC-H結合の反応性の違いについて報告した。今回、種々の重水素化プロパンを用い、これらの化合物と⁸⁰Brの反応過程を調べるとともに、生成物の収率における同位体効果をC-H結合との関連において調べた。この結果と、シオキに報告した CH_4-CD_4 , $C_2H_6-C_2D_6$ 系からの結果と比較して⁸⁰Brの置換反応における因子についても考察した。

実験 元の実験と同様、石英アンフルに封入した Br_2 をJRR-2, JRR-4を1分間照射し⁸⁰Brの放射平衡状態を用いてプロパン、他の添加物と混合し、⁸⁰Br-⁸⁰Br放射平衡を待たせラジオガスフロマトグラフにより分析した。用いた重水素化プロパンは、 $CD_3CD_2CD_3$, $CD_3CH_2CD_3$, $CH_3CD_2CH_3$ の3種である。 $CD_3CD_2CD_3$ については濃硫酸処理により不飽和化合物を取り除いた。余りをすべて $7.1 \pm 0.1 \text{ cm Hg}$ とし、 $Br_2/\text{reactant}$ の比は0.02で一定した。

結果と考察 ⁸⁰Brと種々の重水素化プロパンとの反応に依り検出される主生成物は CH_3Br , C_2H_5Br , $i-C_3H_7Br$, $m-C_3H_7Br$, CH_2Br_2 およびこれらの重水素化物である。図1に $C_2H_6-C_3H_8$ 系からの生成物の収率変化を示す。 $C_2H_6-C_3H_8$ 系について行った解析法によりすべての重水素化プロパン中⁸⁰Brは主としてhet反応により反応すると結論される。(添加物による C_3H_8 からの生成物の収率変化は $m-C_3H_7Br_2$ の変化と同じとして収率曲線を求める。) 表1に各生成物についての同位体効果の結果を示す。生成物 CH_3Br , C_2H_5Br , $m-C_3H_7Br$, CH_2Br_2 については $CD_3CD_2CD_3$ と $CD_3CH_2CD_3$ の場合に1.3~1.6の同位体効果が認められ、 $i-C_3H_7Br$ については $CD_3CD_2CD_3$ と $CH_3CD_2CH_3$ の場合に1.4の同位体効果が認められる。

⁸⁰Br for H反応についてこれらの結果を、先に報告したメタン、エタンの結果と比較してみる。それぞれの同位体効果はメタン 2.7 ± 0.3 , エタン 1.4 ± 0.1 , プロパン 1.4 ± 0.1 であり、メタンの場合のみ非常に大きな値である。この結果に対する一つの説明として一次と二次の同位体効果の組合わせが考えられる。1つは

らメタンでは置換されるC-H結合自身による一次効果と反跳原子によって提供している residual group の mobility (電子状態も含めて) に基づく二次効果の合同作用により大きな同位体効果と付与される。エタン・プロパンでは residual group の mobility はアルキル基により支配されるため重水素化による二次的効果は小さく、観察される同位体効果は主として一次効果によるために小さく付与と推定される。

C-C結合切断を伴う反応生成物における同位体効果は、 $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{CH}_3$ からの $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, CH_2Br_2 生成には認められることから CH_3-CD_2 結合の解離には同位体効果が存在し得ると考えられる。従って CH_2Br_2 の同位体効果は $\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ を生ずる際に起るC-H結合の解離に基づくと結論される。表1により、 CH_2Br_2 の同位体効果は $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{CH}_3$ について見出されることからその生成は $\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ 生成の際におけるC-H結合切断に伴って起ると考えるのが妥当である。

図1 $\text{C}_2\text{H}_6-\text{C}_3\text{D}_8$ 系での有機収率変化

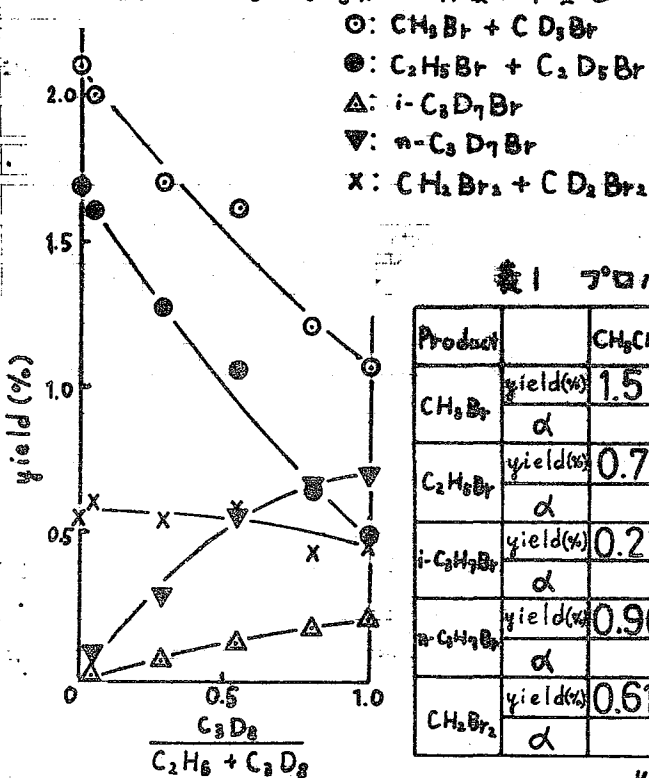


表1 プロパンにおける同位体効果

| Product | | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ | $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{CH}_3$ | $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{CD}_3$ | $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{CD}_3$ |
|-----------------------------------|----------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| CH_3Br | yield(%) | 1.5 | 1.4 | 1.2 | 1.1 |
| | α | | 1.1 | 1.3 | 1.4 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ | yield(%) | 0.77 | 0.73 | 0.50 | 0.48 |
| | α | | 1.1 | 1.5 | 1.6 |
| $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ | yield(%) | 0.27 | 0.20 | 0.26 | 0.20 |
| | α | | 1.4 | 1.0 | 1.4 |
| $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ | yield(%) | 0.90 | 0.89 | 0.62 | 0.71 |
| | α | | 1.0 | 1.5 | 1.3 |
| CH_2Br_2 | yield(%) | 0.61 | 0.65 | 0.48 | 0.45 |
| | α | | 1.0 | 1.3 | 1.4 |

$$\alpha = \frac{\text{yield}(H)}{\text{yield}(D)}$$

2B-7

気相における ^{80m}Br の核異性体転移にともなう化学的効果 CH_3Cl との反応について

東北大 核理研* 東北大 理**

八木益男* 近藤健次郎* ○小林彦彰** 塩川孝信**

目的：核異性体転移によって生成する反跳臭素は、他の核変換による反跳臭素に比べてかなり小さい運動エネルギーをもった多重荷電イオンとして生成する点に特徴がある。その気相における反応性については種々検討され、希ガスモレキュラの添加により抑制される部分と抑制されない部分とがあることが知られているが、それぞれの過程を支配する因子はまだ十分明らかにされたとはいえない。特に、Brよりもイオン化電位の低い CH_3Br との反応において、 ^{82}Br は moderator sensitive reactionのみを行なうのに対し、 ^{80}Br は大部分 moderator insensitive reactionを行なう。これは ^{80m}Br の核異性体転移において7.4 nsの半減期をもつ37 keVのレベルからの2nd step internal conversionが化学的に重要な役割を果たす場合のあることを示唆するものである。そこで今回は ^{80}Br と CH_3Cl との反応をとりあげ、この種の挙動の一般性を調べるとともにその原因について検討を加えることを試みた。

実験：従来と同様、東北大電子ライナックの制動放射線(45~60 MeV)で約2時間PdBr₂を照射した後、熱分解により $^{80m}\text{Br}_2$ を得た。 CH_3Cl はマチソン社製品(純度99.5%)を1回真空蒸留したものを、Krは市販品をそのまま用いた。反応開始後2時間以上経過してから CCl_4 、 Na_2SO_3 水溶液を加えて有機相、無機相に分離しGe(Li)検出器でそれぞれの放射能を測定した。

結果と考察：有機相においては ^{80}Br 以外の放射能はまったく検知されず、40~42℃暗所下ではthermal brominationの寄与はないことが確認された。有機収率におよぼすBr₂濃度の影響を図-1に示す。0.1 m.f.における有機収率は約4.4%で0.1 m.f.以下の領域においても収率の急激な減少はみられなかった。さらにBr₂/CH₃Cl = 0.11を保ってKrを加えた場合の有機収率の変化を図-2に示す。Kr m.f.の増加とともに収率は減少するがKr 1 m.f.への外挿値はゼロとはならず2.5%以上である。以上の結果は CH_3Br との反応の場合と類似しており、Brよりもイオン化電位の低い CH_3Br 、 CH_3Cl いずれとの反応においてもmoderator insensitive reactionの寄与が大きいことが示された。またラジオガスクロマトグラフィの結果によれば、有機生成物として $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2^{80}\text{BrCl}$ の他に3~4種の生成物が検出された。

^{80m}Br の核異性体転移において、37 keV の中間レベルからの遷移の39%は γ 線を放出し(過程A)残り61%は内部転換される(過程B)。過程AにおいてBrの得る反跳エネルギーは0.0087 eVであるからその化学的効果は一応無視すると仮定すれば、過程Aによる活性化は結局1st step internal conversion のみに支配されることになるから ^{80m}Br の核異性体転移にともなう化学的効果と等しくなるはずである。したがって ^{80m}Br の核異性体転移にともなう有機収率を過程Aによるものと過程Bによるものとに解析することができる。すなわち

$$Y_{\text{org}} = \frac{N_{\text{org,A}}}{N_{\text{total},^{80m}\text{Br}}} + \frac{N_{\text{org,B}}}{N_{\text{total},^{80m}\text{Br}}} = 0.39 \frac{N_{\text{org,A}}}{N_{A,^{80m}\text{Br}}} + 0.61 \frac{N_{\text{org,B}}}{N_{B,^{80m}\text{Br}}} = 0.39 Y_{\text{org},^{80m}\text{Br}} + 0.61 \frac{N_{\text{org,B}}}{N_{B,^{80m}\text{Br}}}$$

過程B (successive internal conversion process) による活性化においては1st step internal conversion により活性化された ^{80m}Br がどの程度 perturbation を受けた後に半減期7.4 nSで2nd step internal conversionが始まるかによって ^{80}Br の反応性が大きく支配されると考えられる。例えば、 CH_3Br との反応の場合、過程Bにもとづく収率については $0.61 (N_{\text{org,B}} / N_{B,^{80m}\text{Br}}) > 0.61 (N_{\text{org},^{80m}\text{Br}} / N_{\text{total},^{80m}\text{Br}})$ であつ moderator insensitive であることは ^{80m}Br の大部分が H^{80m}Br または monatomic species として存在しており、その状態からの2nd step internal conversion によって特異的な反応性を与えられることを示唆している。図-2の結果から、 CH_3Cl との反応の場合もほぼ同様な条件下で反応がおこなわれていると思われる。

一方 CH_4 、 C_2H_6 や C_3H_8 と ^{80}Br との反応においては有機収率のかなりの部分が moderator sensitive であるという結果が得られており realistic collisional energy loss parameter および charge transfer reaction と ion-molecule reaction との競争関係は媒体分子の性質に大きく依存することを予想させる。

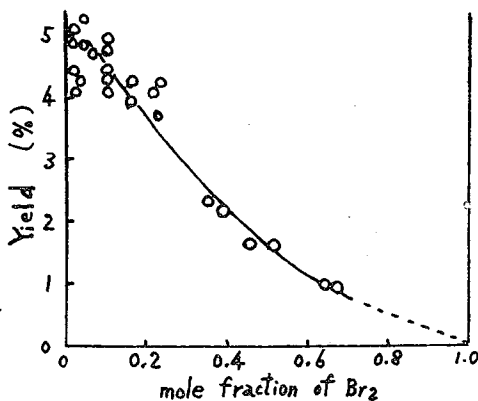


図-1, $^{80m}\text{Br}-\text{Br}-\text{CH}_3\text{Cl}$ 系における有機収率

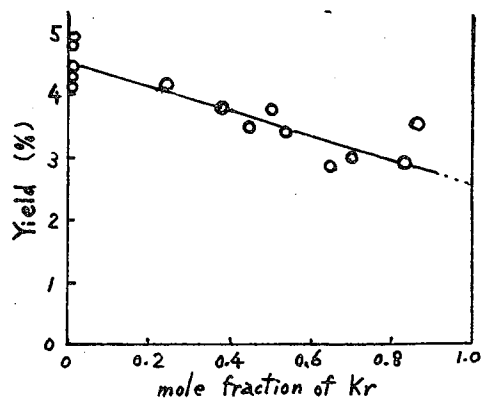


図-2 $^{80m}\text{Br}-\text{Br}-\text{CH}_3\text{Cl}-\text{Kr}$ 系における有機収率

気相中における $^{79}\text{Br}(n, \gamma)^{80}\text{Br}$ の化学的効果
 : CH_4 との反応
 (原研) ○佐伯正克・沼倉研史・立川内造

(緒言) $^{79}\text{Br}(n, \gamma)^{80}\text{Br}$ 反応で生ずる ^{80}Br は、ターゲットが Br_2 である時、 $180\sim 102\text{T}$ の反跳エネルギーを持ち、7% 以上は ^{80}Br が +1 価に荷電していると考えられる。これは、 ^{80m}Br の核異性転位に伴う Auger 効果の結果で静電的に加速される ^{80}Br よりかなり、低電荷であることを示しており、この差が CH_4 との反応に与える影響は興味あることである。今回は CH_4 中における、 $^{79}\text{Br}(n, \gamma)^{80}\text{Br}$ の化学的効果について、全有機収率、モデルタ効果、圧力効果および CH_4 と CD_4 による同位体効果も調べ、 $^{80m}\text{Br}(IT)^{80}\text{Br}$ による反応の結果と比較した。

(実験) CH_4 と Kr は高千穂化学 K. K. より、 CD_4 は Menck 社より購入した。純度各 99.995, 99.995 と 99.8% のものをそのまま使用した。内容積 20 ml の石英サンプルに真空ラインを用いて封入、試料調製した。 Br_2/CH_4 or CD_4 は別の場合以外 0.02 にした。全圧は $50 \pm 7 \text{ cm Hg}$ としたが、圧力効果を調べる際には、5.5 から 192 cm Hg まで変化させた。また Kr の $m.f. = 0.8$ のときで、 Br_2 の量を $0.6 \sim 50 \text{ mm Hg}$ まで変化させ、 $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ の生成量の変化を求めた。照射は JR R-49 中性子束 $\sim 2 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ のときで、5~60 sec 行なった。照射終了後 1 分以内に液体窒素で冷却し、 $^{80m}\text{Br}(IT)^{80}\text{Br}$ の放射能を最大にするように努めた。全有機収率は常法にしたがい、モデルタ濃度 D の点で求めた。各主生成物の収率は、真空ラインを用いて照射済試料を 2 つの部分に分け、一方を直接ラジオクロマトグラフ (R. G. C.) に導入し各生成物の相対収率を求め、他方を井戸型 NaI (TL) シンチレーションカウンタで測定し全放射能を求め、これらの値と全有機収率とから得た。モデルタとして Kr が入っている場合には、R. G. C. の Kr ピークと全放射能測定効率との関係を探り求めておき補正した。

(結果) R. G. C. による分析の結果、 $^{79}\text{Br}(n, \gamma)^{80}\text{Br}$ と生ずる反跳 ^{80}Br と CH_4 または CD_4 との反応の主生成物は、 $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$ と $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ 、または $\text{C}_2\text{D}_5^{80}\text{Br}$ と $\text{C}_2\text{D}_4^{80}\text{BrBr}$ であった。全圧の変化に伴う主生成物の収率は 5.5 ~ 192 cm Hg まで増加を続けている。 Kr によるモデルタ効果の結果を Fig. 1 に示す。 $^{80}\text{Br}-\text{CH}_4$ 系での全有機収率は $13.8 \pm 0.6\%$ 、 $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$: $12.3 \pm 0.4\%$ 、 $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$: $1.5 \pm 0.2\%$ であり、 $^{80}\text{Br}-\text{CD}_4$ 系では全有機収率 $6.3 \pm 0.6\%$ 、 $\text{C}_2\text{D}_5^{80}\text{Br}$: $4.6 \pm 0.4\%$ 、 $\text{C}_2\text{D}_4^{80}\text{BrBr}$: $1.7 \pm 0.2\%$ であった。モデルタとして Kr を加えることにより各収率は減り Kr の 1.0 m.f. への外挿値は $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$: $0.9 \pm 0.1\%$ 、 $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$: 0.5 ± 0.1

%, と $CD_2^{80}BrBr$: $0.5 \pm 0.1\%$ であつた。Kr の m. f. 0.8 での Br_2 量の変化に伴う $CH_2^{80}BrBr$ の収率は, 20 mm Hg Br_2 付近まで増加し, その後は減りするが, $CH_3^{80}Br$ にはこのような増加は認められない。

(考察) $^{80}Br-CH_4$ 系の全有機収率は Raek と Gordus の $13.3 \pm 0.5\%$ と良く一致を示した。もし単純に Kr の m. f. 1.0 での外挿値を熱イオン反応によるものとするとき $^{80}Br-CH_4$ 系での熱反応収率は, $CH_3^{80}Br$: $12.3 - 0.9 = 11.4\%$, $CH_2^{80}BrBr$: $1.5 - 0.5 = 1.0\%$, $^{80}Br-CD_4$ 系では $CD_3^{80}Br$: $4.6 - 0.8 = 3.8\%$, $CD_2^{80}BrBr$: $1.7 - 0.5 = 1.2\%$ となる。しかし 2-B-5 の立川らの報告にあるように, Kr をモデレータとした時高モデレータ側で熱イオン反応が付加的に起こることがあるので, 単純に上のように結論はできない。したがって $CH_3^{80}Br$ と $CD_3^{80}Br$ はともにほとんどが熱反応で生じ, $CH_2^{80}BrBr$ と $CD_2^{80}BrBr$ は熱イオン反応がかなり寄与していると考えられる。しかし (I, T) 反応に比して, $CH_3^{80}Br$ の収率は約3倍であるのに対し, $CH_2^{80}BrBr$ は同程度の収率であることは, 生成時における ^{80}Br の物理的性質すなわち運動エネルギーと電荷の差にもとづくものと考えられ, 次に述べる結果と一致する。

(1) 圧力効果: (n, ν) 反応の場合 5.5 ~ 192 cm Hg まで全圧を変化させると, 有機生成物の収率は圧力と共に増加し, 192 cm Hg に達してほぼお平衡にたらない。

(I, T) 反応の場合 50 cm Hg 付近で平衡に達する結果と著しい対比を示しており, 反応に寄与している ^{80}Br のエネルギーが広範囲にわたっていることを示している。(2) (I, T) 反応の場合 Kr モデレータの高濃度側で, 生成物の熱イオン反応による付加的生成がはっきりと表れるが, (n, ν) 反応の時はこの現象は顕著でない。これは両反応により生ずる ^{80}Br の電荷の差に起因すると考えられる。

CH_4-CD_4 における同位体効果は熱反応による $CH_3^{80}Br-CD_3^{80}Br$ について

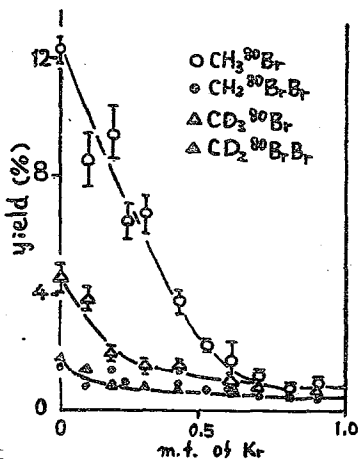


Fig. 1. moderator effect

見いだされ, 最大 $4.4/3.8 = 3.0$, 最小 $12.3/4.6 = 2.7$ の範囲である。これは (I, T) 反応で $CH_3^{80}Br-CD_3^{80}Br$ について得られた 2.7 ± 0.3 と良く一致し, やはり反応性同位体効果と考えられる。一方 $CH_2^{80}BrBr$ とその D 置換体については, モデレータ効果の結果はよくともたは熱反応で生じていると考えられるが, 実験誤差以内で同位体効果は認められない。 $CH_3^{80}Br$ と同程度の同位体効果が $CH_2^{80}BrBr$ にもあるとすれば, 実験的に検出されると見られる。しかし上記の結果から同位体効果があったとしても, かなり小さい値と推定される。

理研 ○藤井文志* 荒谷美智 斎藤信彦

緒言 固体表面からイオン化してくる同一原子種の荷電数分布(荷電スペクトル)は、通常、測定装置で実際に実現される最良の真空度(以後到達真空度という)で測定される。このように条件が採用されるには、次のようなことが前提として想定されていると考えられる。i) 固体表面と気体とのあいだに何らかの相互作用がある。ii) その大きさは気体の圧力に関係がある。iii) その関係は、圧力が大きければ相互作用が大きくなり、また、圧力が小さければ相互作用が小さいというより甚だしい。iv) この相互作用は、固体表面からイオン化してくる原子についての荷電スペクトルに何らかの影響をあたえる。

これらのことを実験的に確認し、荷電スペクトルが真空度によってどんな影響を受けるかを知るために、種々の気体を荷電スペクトロメータのイオン源に導入して 10^{-6} Torrでの荷電スペクトルを測定し、到達真空度での荷電スペクトルと比較した。

方法 3マイクロンの金合金におおわれた ^{241}Am の α 線源をスパッタイオン源として用い、イオン加速電圧4500ボルトで、パルス計数方式による質量分析をおこなった。それらを Au^{n+} 、 $\text{Au}^{(n\pm k)+}$ として帰属される任意のふたつのイオンピークについて次のように定義される荷電スペクトルのシフト係数 S を種々の気体と種々の圧力が決定した。

$$\text{シフト係数 } S = \frac{[\text{Au}^{(n\pm k)+}]_p}{[\text{Au}^{n+}]_p} \bigg/ \frac{[\text{Au}^{(n\pm k)+}]_0}{[\text{Au}^{n+}]_0}$$

ここで $[\text{Au}^{n+}]_p$ 、 $[\text{Au}^{(n\pm k)+}]_p$ および $[\text{Au}^{n+}]_0$ 、 $[\text{Au}^{(n\pm k)+}]_0$ はそれぞれ圧力 p および到達真空度における Au^{n+} イオンおよび $\text{Au}^{(n\pm k)+}$ イオンのパルス計数率である。圧力 p における荷電スペクトルが、到達真空度におけるものと比較してシフトがなされれば、シフト係数は1であり、1より大きければ、着目しているピークが増大する方向に荷電スペクトルがシフトすることを示し、1より小さければ、そのピークが減少する方向にシフトすることを示す。二三の希ガスについて $10^{-7} \sim 10^{-6}$ Torrにおけるシフト係数を決定した。

*現所属 桂皮千葉化学

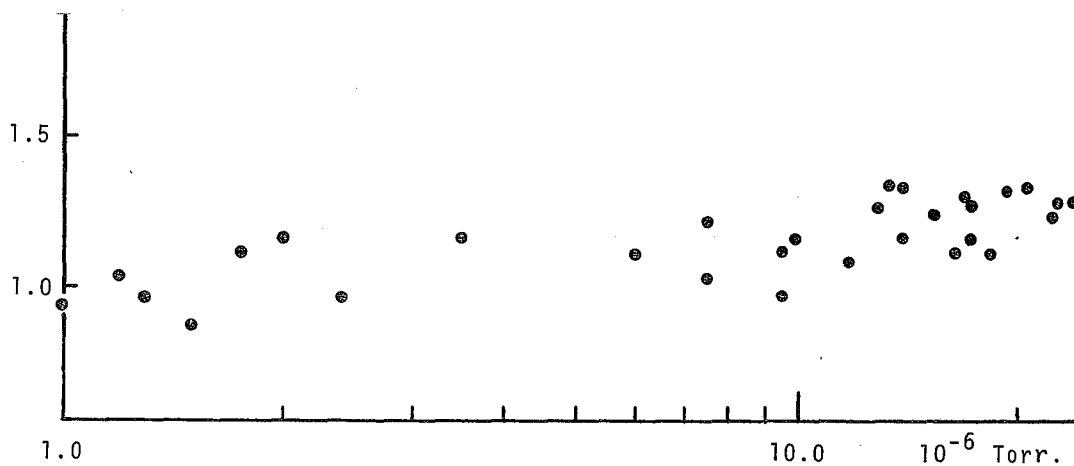


図1. XeによるAu⁴⁺のシフト係数 y:軸:ガス圧 x:軸:シフト係数

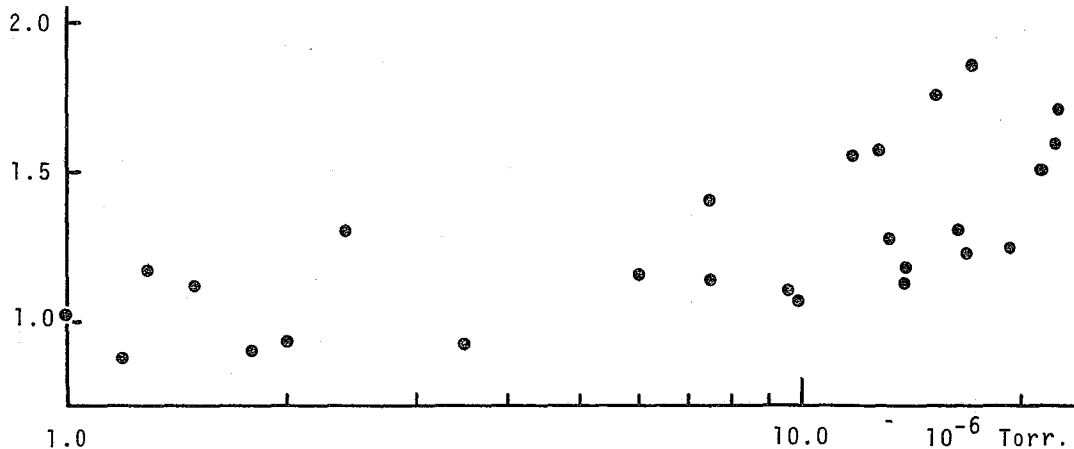


図2. XeによるAu⁸⁺のシフト係数 y:軸:ガス圧 x:軸:シフト係数

結果と考察 XeによるAu⁴⁺のシフト係数とAu⁸⁺のそれをそれぞれ図1と図2に示した。いずれもAu⁵⁺を標準にした値である。Au⁸⁺はAu⁴⁺にくらべてイオン計数率の絶対値が小さいため一般にデータのバラツキが大きい。しかしAu⁴⁺とAu⁸⁺のいずれにおいてもガス圧 $1 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$ Torrにおいて $s \approx 1$ であり、ガス圧が 10×10^{-6} Torr以上では $s > 1$ となる傾向はあきらかに示されている。Au⁴⁺については、これは 10×10^{-6} Torr以上になるとAu⁴⁺ + e \rightarrow Au³⁺よりもAu⁵⁺ + e \rightarrow Au⁴⁺の方がおこりやすくなることを示している。一方、Au⁸⁺については、以上のような中和反応の幾組かの統計でAu⁹⁺ + e \rightarrow Au⁸⁺が圧倒的におこっていることを意味している。これは荷電スペクトルに対する気体の効果が、i) 中和作用のほかにかにii) まだ何かほかの形式(中和に及する)があることを示唆している。

^{147}Pm の β -壊変による K 殻電離確率
 (チャージスペクトロメトリーの一環として)

阪大工 品川睦明, 西沢嘉寿成, 成定 薫, 時松英紀

緒言 放射壊変が原因となる初期的化学過程の研究法として, その反跳イオンの荷電分布またはイオン種を電磁的に分析するチャージスペクトロメトリーは有効な方法であるがさらにこの荷電の原因の一つとなる内殻電離の確率を測定する事も重要である。 ^{147}Pm の放射壊変では, β 崩壊後 100% が直接 ^{147}Sm の基底状態に遷移するので, 核異性体遷移の内部転換による K 殻電離は生じない。それで ^{147}Pm における K 殻電離の原因として核電荷が変化することによって K 軌道電子が擾動を受け放出されるシェイクオフ過程と β 粒子と軌道電子との直接衝突過程とが考えられる。これらの過程に関して, 電離確率はシェイクオフ過程がほとんどであり β 粒子のエネルギーには無関係であるとか, β 粒子のエネルギーが低い場合には直接衝突過程も無視できばく β 粒子のエネルギーに依存する¹⁾ 等種 R の研究が行われているが, ^{147}Pm の場合は β 粒子の最大エネルギーが 0.224 MeV で比較的低いので, K 殻電離確率の β 粒子のエネルギー依存性を調べるためには興味ある核種である。

理論 シェイクオフによる内殻電離確率 (P_{Sh}) は, 一般に瞬間近似を用い非断熱的に計算されている。すなわち, $P_{\text{Sh}} = 1 - \left[\int \psi_{n\beta}^*(z+1) \cdot \psi_{n\beta}(z) dz \right]^2 - P_{\text{C}}$ と与えられる²⁾。ここで N はある殻に含まれる電子の個数, $\psi_{n\beta}(z)$ は初期状態の電子の波動関数, $\psi_{n\beta}(z+1)$ は最終状態の電子の波動関数, P_{C} は Pauli の禁止律による補正項である。直接衝突によるこの確率 (P_{C}) は $P_{\text{C}}/P_{\text{Sh}} \approx E_{\beta}/E_{\text{e}}$ により従来から考えられ³⁾ 通常 $P_{\text{C}}/P_{\text{Sh}} \ll 1$ と扱われていたが, ^{147}Pm のように β 線のエネルギーが低い領域ではこれらの理論は適用できない。なお E_{e} は軌道電子の結合エネルギー, E_{β} は β 粒子の平均エネルギーである。

実験 我々は ^{147}Pm の K 殻電離確率及びそのエネルギー依存性を測定するにあたり, Fig. 1 で示すファースト・スロー・コインシデンス回路を用いた。K-X 線は通常の γ 線用 NaI シンチレーションディテクターを用い, β 線はプラスチックシンチレーションディテクターを用いて検出した。ファーストコインシデンスは分解時間 20 nsec で使用し, この出力を PHA のゲートパルスとして用い, スローコインシデンスを行なっている。試料は約 1 mCi のプロメチウムの塩酸溶液をマイラー膜の上に落とし乾燥させて用いた。プラスチックシンチレーションディテクター及び試料は真空容器内にセットされている。また X 線のエネルギーの校正は ^{137}Cs の K-X 線により行ない, ^{147}Sm の K-X 線のピークにおける制動 X 線はピーク

クからはずれた制動X線の強度から内挿する事により除き、またチャンスコインシデンスはタイミングをずらす事により除去している。P_kのβエネルギー依存性はβ線を波高弁別器によって5段階に分け、それぞれの場合のP_kの測定を行う事により決定した。この際β崩壊に伴うK殻電離確率は

$$P_k = N_k(1+g)/N_\beta \omega_k \alpha \epsilon \Omega$$

で与えられる。N_βはβ粒子のカウント数、N_kはβ粒子とコインシデンスした真のK-X線のカウント数、ω_kはS_mのK殻の蛍光収率、αはK-X線の減衰係数、εはシンチレーションカウンターの効率、Ωは立体角、gはエスケープピークの補正係数である。

文献

1. Paul Stephas and Bernd Crosseemann, *Phys. Rev.*, **164**, 1509 (1967).
2. T. A. Carlson, C. W. Neston, Jr., T. C. Fucker, F. B. Malik, *Phys. Rev.*, **169**, 27 (1968).
3. S. Wexler, "Actions Chimiques et Biologique des Radiations", ed. by Hassinsky, Vol. 8, Masson, Paris (1965).

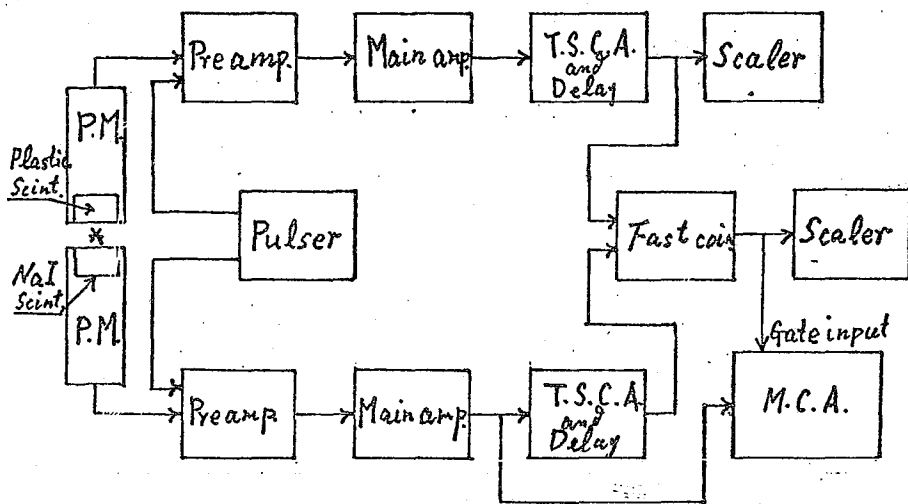


Fig. 1 ブロックダイヤグラム

^{210}Po の α 壊変にともなう K 殻電離確率
(チャージスペクトロメトリーの一環として)

阪大工 品川睦明, 西沢嘉寿成, 成定 薫, 寺松英紀

緒言 放射壊変にともなう娘原子の荷電分布を測定するためには、いわゆるチャージスペクトロメトリーが有効であるが、 α 壊変に因しては、娘原子の反跳エネルギーが大きいためソースボリュームにおけるイオン収集効率がきわめて低くなることが予想される。たとえば本実験で用いた ^{210}Po の α 壊変における反跳エネルギー E_r は

$$E_r = E_\alpha \cdot (4/M) = 5.3 \times 4/206 = 0.103 (\text{MeV}) = 103 (\text{KeV})$$

にも違する。この困難を克服するために娘原子の特性すなわち蛍光 X 線を測定する方法がきわめて有効となる。つまり、壊変あたりの蛍光 X 線の放出確率を実数で求め、それを蛍光初率で除した値が α 壊変にともなう内殻電離確率となり、放射壊変にともなう初期過程に因してチャージスペクトロメーターによって得られる情報よりも一層根源的な情報を得ることができる。

理論 α 粒子の速度は K 殻電子の速度よりもはるかに小さい。たとえば ^{210}Po から放出される 5.3 MeV の α 粒子の速度を v_α とし、K 電子の速度を v_e とすると、 $v_\alpha/v_e = 0.087$ である。周知のように β 粒子の速度は殻電子の速度よりもはるかに大きいので β 壊変にともなう内殻電離確率は、いわゆる *sudden perturbation* (瞬間摂動) として取り扱われているが、上記の理由から α 壊変にともなう K 殻電子の電離は *adiabatic perturbation* (漸進摂動) として取り扱われなければならない。その電離確率はきわめて小さい。もっとも L 殻や、さらに外殻の電子については *sudden perturbation* として取り扱うことができ電離確率も大きい。

実験 ^{210}Po の壊変については、K 殻及び L, M 殻の電離確率を求めた先駆的な実験がすでに報告されているが^{21, 22}、それらはすべて、いわゆる絶対測定であり、線源調整の条件の差異に起因する測定値のばらつきが比較的小さいとはいえない。そこで本実験では α -K-X 線のコインシデンス測定を行なった。線源は硝酸ポロニウムをマイクロピペットで直径 1 cm 厚さ 1/10 mm のマイラープレート上に滴下し赤外線ランプで蒸発乾固した。このプレートは α 線用半導体検出器にゼロテープによりマウントした。娘原子の ^{210}Po の K-X 線はウエル型 NaI シンチレーターとフォトマルで検出し、エネルギーの較正には ^{228}Th の 84 KeV の γ 線を用いた。測定に用いたコインシデンス回路のブロックダイヤグラムを図 1 に示す。半導体検出器とシンチレーションカウンターの出力はそれぞれ半導体用アンプ、

シンクレーションカウンター用プリ・アンプによって増巾された後さらにリニア・アンプで増巾され、タイミング・シングルチャンネルアナライザーでディスクリをかけたタイミングをとり、ファーストコインシデンスに入力されそのコインシデンス計数はスケーラーで計数される。

文献

1. J. S. Levinger, *Phys. Rev.*, 90, 11 (1953).
2. W. C. Barber and R. H. Helm, *Phys. Rev.*, 86, 275 (1952).
3. William Rubinson, *Phys. Rev.*, 130, (1963).

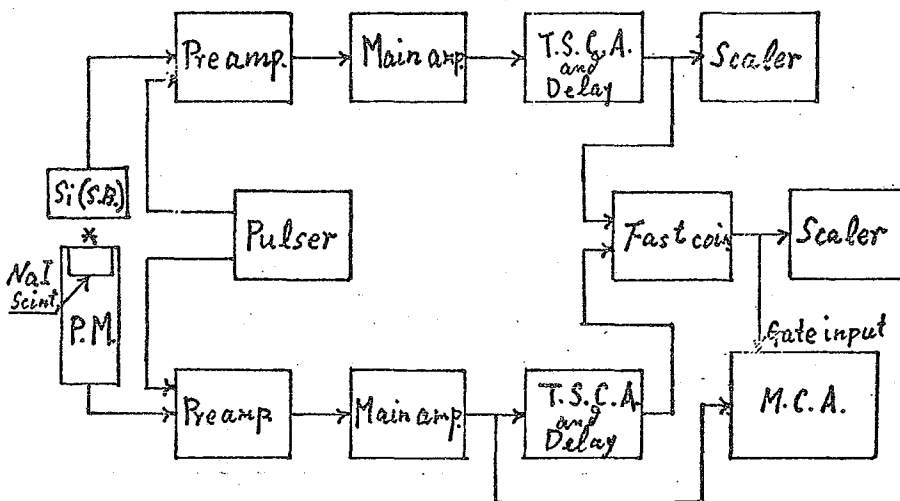


図1. ブロックダイヤグラム

ジルコニウム-95のDecay

原研 ○鈴木敏夫, 中原嘉則, 梅沢弘一

緒言 ^{95}Zr は比較的長寿命の核分裂生成物であって, 原子炉燃料の燃焼率の非破壊測定において重要な核種の一つである。γ線強度からその核種の絶対量を算出するためにはまず何よりも測定にかゝるγ線の放出比が正確に決められていなければならぬ。 ^{95}Zr は半減期が同程度である娘核種 ^{95}Nb に壊変し, かつこれが極めて近いエネルギーのγ線を放出するために, decay scheme が比較的簡単であるにもかかわらず, 各γ線の放出比は最近まであまり正確に定められていなかった¹⁾。Foin²⁾ らは ^{95}Nb を分離した ^{95}Zr の各γ線の相対強度, および ^{95}Nb の半減期ならびにそのγ線および内部転換電子の強度を測定した。また Brahmanvar³⁾ は ^{95}Zr - ^{95}Nb の試料を用いて, Ge(Li)検出器を用いてγ線を, Si(Li)検出器により内部転換電子を測定した。演者らは一度娘核種と完全に分離した ^{95}Zr 試料をつくり, ^{95}Zr の 724 KeV と 756 KeV のγ線の減衰, および ^{95}Nb の 766 KeV のγ線の生成を時間を追って測定し, 図に示した decay scheme が正しいと仮定して, 各崩壊定数を求めることを試みた。

実験 ORNL より購入した ^{95}Zr - ^{95}Nb (シュウ酸溶液) 1 mCi に硝酸を加え蒸発乾固し, 次いで 9N 塩酸溶液とし, C(4)陰イオン交換樹脂柱 (0.4 cm φ × 10 cm) に吸着させた。樹脂柱は 9N 塩酸溶液で洗ってから 9N 塩酸-0.01N フッ酸溶液で Zr を溶離し, 次いで 1N 塩酸で Nb を溶離した。Zr 溶液は一度蒸発乾固してから 6N 塩酸溶液とし, アルミニウム舟にほうたマイラー膜上に蒸発乾固し, スコッチテープで覆って測定試料とした。マウントした ^{95}Zr は約 40 μCi であった。また ^{95}Zr より分離した ^{95}Nb も同様にして測定試料を作った。この両試料を 50 cm³ 同軸型 Ge(Li) 検出器 (FWHM = 2.4 KeV at 1333 KeV) により 33 cm の距離で測定した。同時に同条件で ^{137}Cs および ^{54}Mn 標準試料 (IAEA) を測定した。この測定条件でγ線の光電計数効率 は 661.6 KeV から 834.8 KeV の範囲では両対数グラフ上で長い直線性を示す。

測定結果の解析 図に示した壊変系列に従って, ^{95}Zr の分離精製後の経過時間 t における 724 KeV (Γ_{12}), 756 KeV (Γ_{11}) および 766 KeV (Γ_{31}) の各γ線の強度比を求め次のように表わされる。

$$\frac{\Gamma_{31}}{\Gamma_{11}} \left(\frac{1 + \alpha_{31}}{1 + \alpha_{11}} \right) = \frac{(\lambda_{11} + \lambda_{12} + \lambda_{14}) \lambda_{31}}{\lambda_{11}} \cdot \frac{F(1)}{G(1)} + \frac{\lambda_{13} \lambda_{31}}{\lambda_{11}} \left(\frac{\lambda_{20}}{\lambda_{20} - \lambda_{10}} \right) \left(\frac{F(1) - F(2)}{G(1)} \right) \quad (1)$$

$$\frac{\Gamma_{31}}{\Gamma_{12}} \left(\frac{1 + \alpha_{31}}{1 + \alpha_{12}} \right) = \frac{(\lambda_{11} + \lambda_{12} + \lambda_{14}) \lambda_{31}}{\lambda_{12}} \cdot \frac{F(1)}{G(1)} + \frac{\lambda_{13} \lambda_{31}}{\lambda_{12}} \left(\frac{\lambda_{20}}{\lambda_{20} - \lambda_{10}} \right) \left(\frac{F(1) - F(2)}{G(1)} \right) \quad (2)$$

$$\frac{\Gamma_{12}}{\Gamma_{11}} \left(\frac{1 + \alpha_{12}}{1 + \alpha_{11}} \right) = \frac{\lambda_{12}}{\lambda_{11}} \quad (3)$$

ここで α は内部転換係数で, Brahmanvar らによれば何れも 1×10^{-3} の大きさである。また $G(1)$,

F(1), F(2) はそれぞれ次のような関数である。

$$G(1) = e^{-\lambda_{10}t}, \quad F(1) = \frac{e^{-\lambda_{10}t} - e^{-\lambda_{30}t}}{\lambda_{30} - \lambda_{10}}, \quad F(2) = \frac{e^{-\lambda_{20}t} - e^{-\lambda_{30}t}}{\lambda_{30} - \lambda_{20}}$$

(1) および(2)式より次の関係を得る。

$$\left\{ \frac{\beta_{31}(1+\alpha_{31})}{\beta_{11}(1+\alpha_{11})} \frac{G(1)}{F(1)} \right\} = \frac{(\lambda_{11} + \lambda_{12} + \lambda_{14})\lambda_{31}}{\lambda_{11}} + \frac{\lambda_{13}\lambda_{31}}{\lambda_{11}} \left\{ \frac{\lambda_{20}}{\lambda_{20} - \lambda_{10}} \left(1 - \frac{F(2)}{F(1)} \right) \right\} \quad (4)$$

$$\left\{ \frac{\beta_{31}(1+\alpha_{31})}{\beta_{12}(1+\alpha_{12})} \frac{G(1)}{F(1)} \right\} = \frac{(\lambda_{11} + \lambda_{12} + \lambda_{14})\lambda_{31}}{\lambda_{12}} + \frac{\lambda_{13}\lambda_{31}}{\lambda_{12}} \left\{ \frac{\lambda_{20}}{\lambda_{20} - \lambda_{10}} \left(1 - \frac{F(2)}{F(1)} \right) \right\} \quad (5)$$

ここで〔 〕で示した数値をプロットすれば、直線関係が得られ、勾配および切片からそれぞれ次の値が定まる。

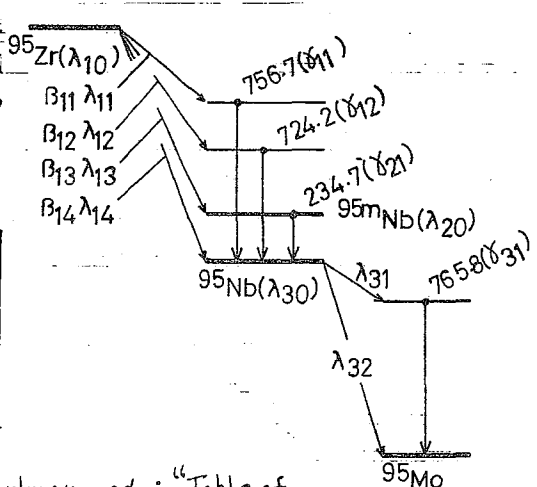
$$\frac{(\lambda_{11} + \lambda_{12} + \lambda_{14})\lambda_{31}}{\lambda_{11}} = A, \quad \frac{\lambda_{13}\lambda_{31}}{\lambda_{11}} = B, \quad \frac{(\lambda_{11} + \lambda_{12} + \lambda_{14})\lambda_{31}}{\lambda_{12}} = C, \quad \frac{\lambda_{13}\lambda_{31}}{\lambda_{12}} = D$$

従って⁹⁵Zrの各β転位の割合は、これらの値から次のように求められる。

$$\frac{\lambda_{11}}{\lambda_{10}} = \frac{\lambda_{31}}{A+B}, \quad \frac{\lambda_{12}}{\lambda_{10}} = \frac{\lambda_{31}}{C+D}, \quad \frac{\lambda_{13}}{\lambda_{10}} = \frac{B}{A+B} = \frac{D}{C+D}$$

また $\lambda_{12}/\lambda_{11}$ 比は(3)式より測定時刻に無関係に求められる。

結果 得られた結果を他の文献値と共に表に示す。I列の値は⁹⁵Zrおよび⁹⁵Nbの半減期を65.0 d および35.0 dとして算出したものであり、II列の値は本実験で測定した半減期63.3 dおよび35.4 dの値にそれぞれ算出したものである。⁹⁵Nbの半減期はいずれの場合も86.6 h²⁾とした。I列の値は β_{11} , β_{12} , β_{13} の総和が101.6%に達するが、II列では100.2 ± 0.17%となりより妥当である。ここでおこなった方法は電子強度などの測定を含まないので、この壊変系列の各核種の半減期が正確になればより正しい値を求めることができる。なお $\lambda_{31}/\lambda_{30}$ の値は0.999³⁾と報告されているのでこの値の変化による影響は小さいものと思われる。



| % β decay | | | | |
|--------------|---------|---------|------------|------------|
| | Ref.(1) | Ref.(2) | Ref.(3) | |
| β_{11} | 49 | 54.1 | 54.6 ± 0.5 | 54.6 ± 0.3 |
| β_{12} | 49 | 44.7 | 44.2 ± 0.5 | 44.1 ± 0.2 |
| β_{13} | 2 | 1.2 | 1.0 ± 0.1 | 2.9 ± 0.3 |
| | | | | 2.1 ± 0.1 |

文献 1) C.M. Lederer, J.M. Hollander, I. Perlman, ed.: "Table of Isotopes" 6th Edition (1967) Wiley; 2) C. Foin, J. Oms: Nucl. Phys. A123, 513 (1969); 3) S.M. Brahmavar, J.H. Hamilton: Phys. Rev. 127, 1489 (1969)

京大原子エネルギー研 西朋太 今西信嗣

質量数100近傍の核分裂片の多くは β 安定線から離れている。これまで原子核の構造および反応の研究は、主として安定同位元素近傍の核について行われてきた。ところが高中性子束炉とか重イオン加速器などが世界各地で起動するようになってから β 安定線から遠く離れた核が作れるようになり、とくに最近のmoss separator on line, in beam実験あるいは近速化炉分離の発達と相伴って、これらの核についてこのより精度の高いデータが得られるようになった。

既知の β 安定線から離れた核種は、

- ① β 安定線の延長上にある質量数が300にも達する領域
- ② 陽子数が中性子数に比べてきついかあるいはそれ以上のいわゆる陽子過剰領域
- ③ 中性子過剰領域

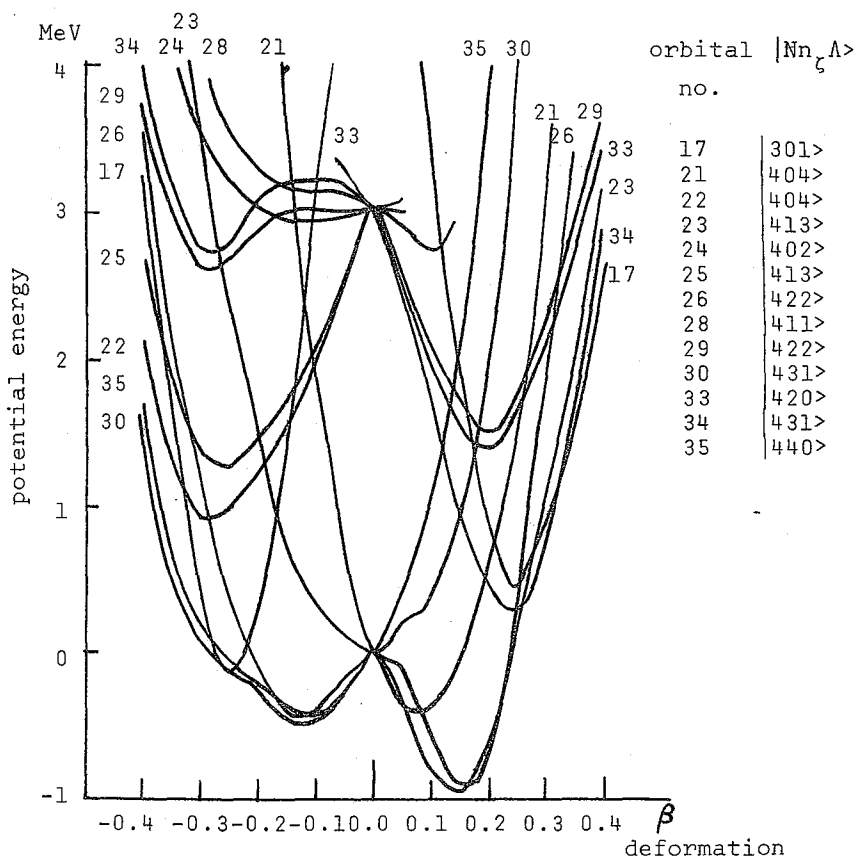
に分類できる。これらはいずれも未知の構造、核分裂核反応機構などの探求の面で価値の高い分野であり、とくに①は新元素合成という点から極めて興味あるものと云える。

これらのうち本研究の目的とする質量数100近傍の核分裂片は③に属する中性子過剰の核である。これらの核の研究は上記の一般的な興味のうちとくに、以下の二点に留意して行なわれる。

- ① 新しい変形領域を探る：原子核を単一粒子近似する際、現象的に2つの相互作用つまりpairingとquadrupole相互作用が残る。前者は核全体をまきくし、後者は歪み。粒子数が魔法数から離れるにつれて、後者の影響が強くたぎりで核は歪むと考えられる。質量数100近傍の核分裂片は変形が予想されるが、 β 線から離れているためこれまでほとんど研究されてはいない。この領域の核は実際に変形しているか、その変形はprolateかoblateかあるいは軸非対称な変形であるかが問題となる。
- ② 核分裂機構との関連：最近核分裂直後の核分裂片から放出される γ 線あるいは内部転換電子などの測定が行なわれ、scission時の配位さらには核分裂機構の探求を目的とした研究が行なわれている。といて核分裂の際、放出される分裂片対のうち軽い分裂片対の多くは β 安定線から遠く離れた核である。これらの軽分裂片の構造等はほとんど解明されていないが、その解明は核分裂機構の解明とも大きく結びつくものと考えられる。

以上の二点に留意して、まず変形の点を検討することから始めた。Nilsson横

型を用い, Bes. Stiman'skii 法で核のポテンシャル、エネルギー表面を求め核の安定点を調べた。その結果、偶核に関しては、prolate あるいは oblate のいずれかで安定であるが、そのいずれであるかは、原子番号、スピン軌道相互作用の強さ等に依存することが判った。また奇質量核については上記以外に非対称子のしめる軌道によって変形に関する安定点が異なること、したがって核の励起状態により、核の変形が prolate から oblate へあるいは逆の遷移がおこる可能性があることが判った。この一例を β 安定線上の核ではあるが、 ^{103}Rh 核について示す。



Potential energy surface for ^{103}Rh nucleus.
An unpaired nucleon moves in a given orbit.

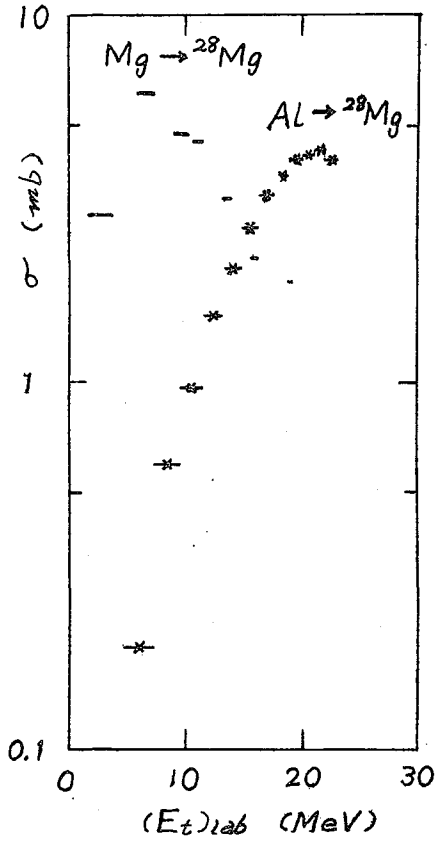
○古川路明(名大理), 野崎正(理研), 南孝紀(京教大理)
久米三四郎(阪大理)

1. 目的 ^{28}Mg はトレーサーとしてきわめて有用なR.I.であるが, その製造についての研究はいまだに系統的には行なわれていない。そこで我々は ^{28}Mg 製造のための基礎データを取得する目的で, $^{26}\text{Mg}(\alpha, 2p)^{28}\text{Mg}$, $^{26}\text{Mg}(t, p)^{28}\text{Mg}$, $^{27}\text{Al}(t, 2p)^{28}\text{Mg}$, $\text{Si} + t \rightarrow ^{28}\text{Mg}$ の諸反応に対する励起関数を $E_t \leq 23$ MeV, $E_d \leq 44$ MeV の範囲について測定した。

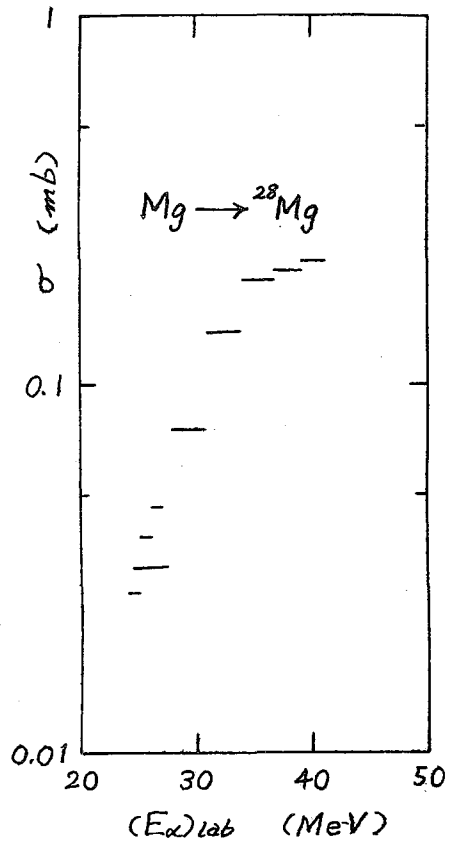
2. 方法 照射は理研サイクロトロンによった。ターゲット試料としては, マグネシウムはタンタル箔上に真空蒸着したもの ($\sim 1 \text{ mg/cm}^2$) または薄板 ($15 \sim 20 \text{ mg/cm}^2$), アルミニウムは箔 ($\sim 25 \text{ mg/cm}^2$), ケイ素は板 (70 mg/cm^2) をそれぞれ重ね合わせたものを使用した。放射能測定には Ge(Li) 検出器と NaI(Tl) 検出器を併用し, ^{28}Mg - ^{28}Al の γ 線 (0.031, 0.40, 0.95, 1.35, 1.78 MeV) を計数した。検出器の計数効率は何々の γ 線放出体の標準線源を用いて決定した。必要ある場合には副生した ^{24}Na から化学的に ^{28}Mg を分離した。

3. 結果および考察 本実験で得られた励起関数を図1, 2に示す。(断面積は天然同位体組成のターゲットに対して計算した。) 表1に天然同位体組成のターゲットに対する Thick Target Yield の値を示す。 ^{28}Mg の製造のためにはある程度高エネルギーの triton による照射が可能ならば, アルミニウムの triton 反応を用いるのが収量および無担体分離が容易なことをあわせて考えると有利である。 α 粒子の照射を用いる場合は収量の点からはマグネシウムを用いるのが良いが, 無担体の ^{28}Mg を得るにはアルミニウム・ターゲットを用いなければならない。原子核で Li-Mg 合金を照射して $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$, $^{26}\text{Mg}(t, p)^{28}\text{Mg}$ の連続反応による ^{28}Mg の製造法は中性子の自己しゃへいが大きいのことを考えると実用的には有利とは思えない。また線型加速器からの制動放射線を利用した $^{30}\text{Si}(\alpha, 2p)$ 反応による ^{28}Mg の収量は上記の荷電粒子反応の収量を下回るものと思われる。なお $^{26}\text{Mg}(\alpha, 2p)$ および $^{27}\text{Al}(t, 2p)$ の両反応は同一の複合核 ^{30}Si を経由するので, 複合核模型に基づく理論的考察を試みている。また ^{28}Mg を生成する他の荷電粒子反応 $^{27}\text{Al}(\alpha, 3p)$, $^{30}\text{Si}(p, 3p)$ の励起関数の測定も行ないつつある。

※1図 triton 入射の際
の励起関数



※2図 α 粒子入射の際
の励起関数



※1表 天然同位体組成のターゲットに対する ^{28}Mg のThick Target Yield

| 反応 | $(E_t)_{lab}$ (MeV) | Thick Target Yield ($\mu\text{Ci}/\mu\text{A}\cdot\text{h}$) | 反応 | $(E_\alpha)_{lab}$ (MeV) | Thick Target Yield ($\mu\text{Ci}/\mu\text{A}\cdot\text{h}$) |
|------------------------|------------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|---|
| $^{26}\text{Mg}(t,p)$ | 25 | 162 | $^{26}\text{Mg}(\alpha,2p)$ | 40 | 0.91 |
| | 20 | 130 | | 35 | 0.40 |
| | 15 | 100 | | 30 | 0.10 |
| $^{27}\text{Al}(t,2p)$ | 25 | 115 | | | |
| | 20 | 59 | | | |
| | 15 | 18 | | | |

志津里公子, 古川路明 (名古屋)

1. 目的 低エネルギー領域の核反応を統計的方法により取扱うことはこれまで既に多く行われてきた。種々の反応の励起関数の測定値が報告されはいるが中重核付近の核をターゲットとする α 粒子を放出する反応の励起関数については未だ数少ない。Kaufman²⁾は ${}^{60}\text{Ni}(p,\alpha){}^{57}\text{Co}$, ${}^{58}\text{Ni}(p,\alpha){}^{55}\text{Co}$, ${}^{58}\text{Ni}(p,2p){}^{57}\text{Co}$, ${}^{59}\text{Ni}(p,pn){}^{57}\text{Ni}$ の各核反応についての励起関数を測定し統計的取扱いを行った。今回の実験は天然の鉄に陽子を照射して生ずる ${}^{56}\text{Fe}(p,n){}^{56}\text{Co}$, ${}^{57}\text{Fe}(p,\alpha){}^{54}\text{Mn}$, ${}^{54}\text{Fe}(p,\alpha){}^{51}\text{Mn} \Rightarrow {}^{51}\text{Cr}$ の各反応の核反応断面積を測定し、統計モデルによる計算結果と比較して最も適当なパラメータを求めること、さらにKaufmanの結果とあわせて比較検討することを目的とした。

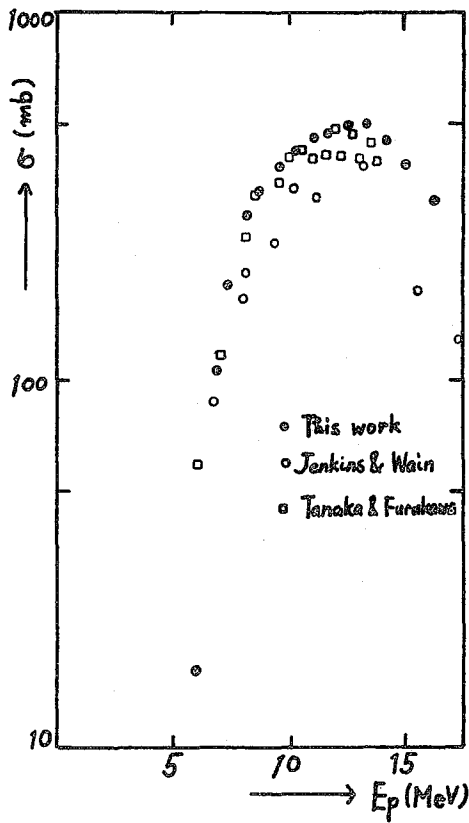
以上の結果を用いて ${}^{56}\text{Fe}(p,\alpha){}^{53}\text{Mn}$ の反応の励起関数を求め、また実際に測定もして両方の結果をあわせて考察できるように現在行っている。

2. 方法 陽子照射は理研サイクロトロン ($E_p \approx 15 \text{ MeV}$) および東大核研シンクロサイクロトロン ($E_p \approx 52 \text{ MeV}$) からの陽子ビームを用いて行いターゲットとしては天然のFe箔とCu箔とAl箔を重ねあわ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飛程-エネルギーの関係を用いて計算した。入射粒子はファラデーカップに集めた電気量をビームカレントインテグレーターで測定して決定すると共に ${}^{65}\text{Cu}(p,n){}^{65}\text{Zn}$ のモニター反応を用いて校正した。ターゲット中に生成した ${}^{56}\text{Co}$ は化学分離前に $3''\phi \times 3'' \text{ NaI(Tl)}$ シンテレーターを用いて測定した。その後ターゲットを塩酸-硝酸で溶解し陰イオン交換樹脂で塩酸濃度を変えることによりMn, CrとCo, Feを各々分離した。 ${}^{54}\text{Mn}$ と ${}^{51}\text{Cr}$ とは同じフラクションにより同時に $1\frac{3}{4}''\phi \times 2'' \text{ NaI(Tl)}$ 井戸型シンテレーターで測定し計数効率 ${}^{54}\text{Mn}$ と ${}^{51}\text{Cr}$ との各々の標準溶液を用いて決定した。

3. 結果 励起関数の計算に必要な核データはTable of Isotopes²⁾から得た。 ${}^{56}\text{Fe}(p,n){}^{56}\text{Co}$ の励起関数を第1図に示し、Tamaka & Furukawa³⁾, Jenkins & Wain⁴⁾らの測定値と比較した。 ${}^{57}\text{Fe}(p,\alpha){}^{54}\text{Mn}$, ${}^{54}\text{Fe}(p,\alpha){}^{51}\text{Mn} \Rightarrow {}^{51}\text{Cr}$ の励起関数は第2図に示した。統計モデルにより、このデータを用いて得られるパラメータを使つて求める ${}^{56}\text{Fe}(p,\alpha){}^{53}\text{Mn}$ の反応の励起関数は目下計算しつつある。また濃縮同位体 ${}^{56}\text{Fe}$, ${}^{54}\text{Fe}$ にプロトン照射して、中性子放射化分析法を用いて実際に測定するべく努力している。

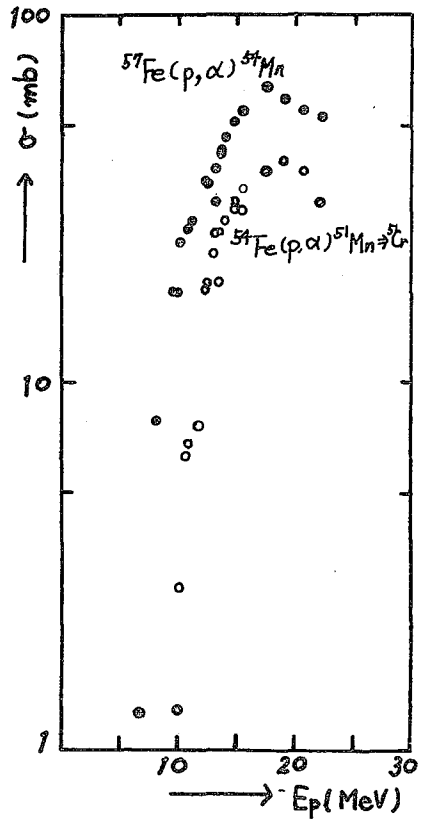
第1図

$^{56}\text{Fe}(p, n)^{56}\text{Co}$ 反応の励起関数



第2図

$^{57}\text{Fe}(p, \alpha)^{54}\text{Mn}$, $^{56}\text{Fe}(p, \alpha)^{54}\text{Mn} \rightarrow ^{54}\text{Cr}$ 反応の励起関数



文献

- 1) S. Kaufman, *Phys. Rev.* 117 1532 (1960)
- 2) C. M. Lederer, J. M. Hollander, I. Perlman, "Table of Isotopes" (John Wiley & Sons, 1967)
- 3) S. Tanaka, M. Furukawa, *J. Phys. Soc. Japan* 14 1269 (1959)
- 4) I. L. Jenkins, A. G. Wain, *J. Inorg. Nuclear Chem.* 32 1419 (1970)

東北大、理 ○玉木洋一 鍛冶東海 塩川孝信

緒言

14 MeV領域中性子を用いた $(n, 2n)$ 反応の放射化法による研究は広い質量領域にわたって行われており、反応断面積の値もかなり豊富に得られている。しかしその多くは実験誤差が大きく、また同じ反応であっても実験者の間で、かなりの差異がみられ、これが反応機構解析の際の障害となっている。このような実験値のバラツキは実験方法に原因があり、特に照射中の中性子フラックスの測定法に問題があると思われる。このことから、中性子照射中の中性子フラックスの測定法、中性子エネルギーの幅等の照射条件について検討し改良を加えた。また、ターゲットを中性子数50付近の核に選び、数核種について放射化断面積を求め、複合核モデルに基づいて反応の解析を試みた。

実験

中性子照射はコッククロフトウォルトン型中性子発生装置を用いて行った($E_d=300$ KeV)。中性子のエネルギー領域は13.44 ~ 15.34 MeVである。中性子フラックスの測定は $^{65}\text{Cu}(n, 2n)^{64}\text{Cu}$, $^{63}\text{Cu}(n, 2n)^{62}\text{Cu}$ 反応をmonitorとして、照射試料に銅粉末を混合するか、照射試料を銅ファイルで包んで用いた。これにより中性子フラックスは±5%以内の精度で求めることができた。中性子エネルギーの幅は照射ジオメトリーを小さくする事により最大±0.15 MeVとなった。

結果

放射化断面積の実験値を図に示すが、中性子フラックスの精度を上げることによって誤差が小さくなり、より信頼できる値となっていることがわかる。図1は $^{69}\text{Ga}(n, 2n)^{68}\text{Ga}$ 反応の励起関数である。この反応の文献値は約500 mbの差異があるが本研究ではこれらの中間の値を得た。図2は $^{76}\text{Se}(n, 2n)^{75}\text{Se}$ 反応の励起関数である。この反応は $E_n=14.7\text{MeV}$ で $1250 \pm 80\text{mb}^{1)}$ と一点だけ報告されているが、本研究ではこの値よりさらに低い値であった。図3に $^{89}\text{Y}(n, 2n)^{88}\text{Y}$ 反応の励起関数を示す。文献値は実験者によって相互に大きな差がみられるが、本研究ではRieder²⁾の値と良く一致した。

以上の結果に基づき、核準位密度式として種々考えられるが、一例としてConstant Temperatureの場合の解析結果を示す。非弾性散乱断面積はFlerov³⁾の値を、Pairing EnergyとしてはCameron⁴⁾の値を採用した。各図中にPairing Energy考慮した場合、しない場合の最適のTの場合もあわせて記した。計算によって、

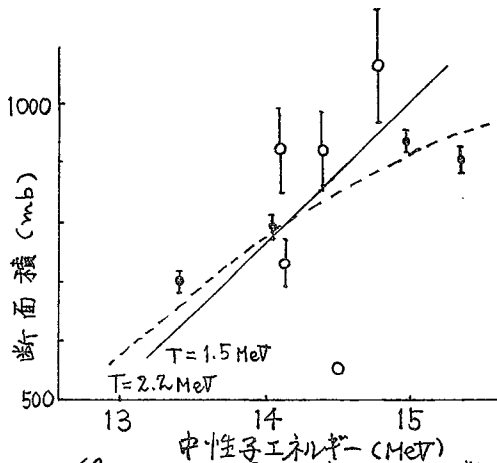


図1 $^{69}\text{Ga}(n, 2n)^{68}\text{Ga}$ 反応の励起関数

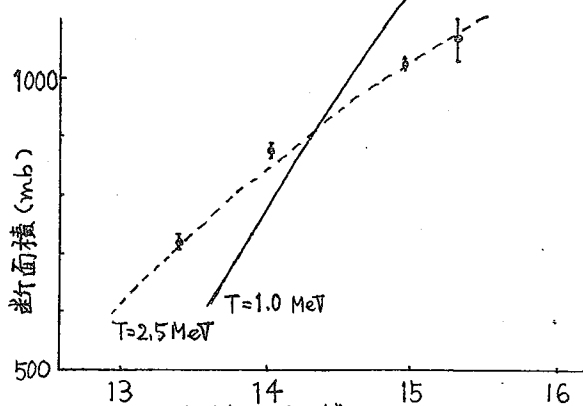
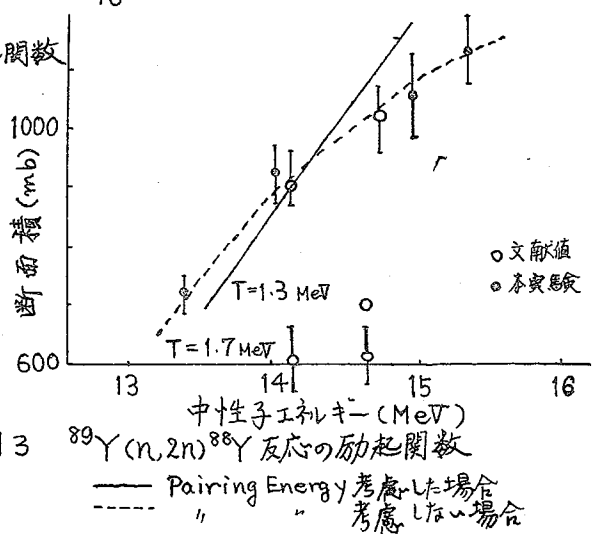


図2 $^{76}\text{Se}(n, 2n)^{75}\text{Se}$ 反応の励起関数

文献

- 1) B. Minetti and P. Pasquarelli, Nucl. Phys., A100, 186 ('67).
- 2) R. Rieder and H. Munnger, Acta Phys. Austr., 23, 42 ('66).
- 3) N. N. Flerov and V. M. Talyzin, J. Nucl. Energy, 4, 529 ('57).
- 4) A. Gilbert and A. G. W. Cameron, Can. J. Phys., 43, 1446 ('65).

図3 $^{89}\text{Y}(n, 2n)^{88}\text{Y}$ 反応の励起関数



得られた反応断面積は残留核の励起エネルギーに強く依存し、特に Pairing Energy の効果が大きく寄与している。Pairing 効果を考慮した場合、いずれも断面積増加の勾配が急であり実験値の傾向と一致しない。核温度の値は ^{69}Ga , ^{76}Se では従来の値と一致するが、 ^{89}Y ではより大きな値が得られた。Pairing 効果を考慮しない場合、勾配の点では良く一致しているが、いずれの反応とも核温度は高い値が得られた。Pairing 効果に対するこのような傾向は他の $(n, 2n)$ 反応についても見い出されており、より詳しい解析が必要である。さらにフェルミガスモデルによっても反応断面積を検討した。

原子核の準位密度に対する shell 効果と変形の影響

京大原研* 新潟大理** 西 明太*, 中原弘道**, 岡本弘信*

緒言 核分裂において saddle 点での核及び scission 時の核分裂片は励起エネルギーの分布だけでなく原子核の変形も併せていると考えられるので、変形を考慮した統計論的取扱いはなされるべきであろう。先に行なった準位密度パラメターの取扱いに採用した準位構造 — Fermi ガス模型に基づく準位の shell 効果のためにある程度 bunching し、bunching の程度が変形の関数である模型 — に基づいて準位密度の shell 効果、原子核の変形及び励起エネルギー依存性を検討した。

方法 粒子数が N 、全エネルギーが E である系の大きさの分配関数の対数は

$$\Omega = \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \log \left[1 + \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{t}\right) \right] \quad (1)$$

で与えられる。 μ , t はそれぞれフェルミエネルギー、熱力学的温度である。ここで単一粒子準位密度 $g(\epsilon)$ がある shell 内では一定で階段状に変化するという仮定²⁾を導入した。即ち

$$\begin{aligned} \Omega &= \sum_r^{\infty} G_r \int_{h_r}^{h_{r+1}} d\epsilon \log \left[1 + \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{t}\right) \right] \quad (2) \\ &= \frac{\mu}{t} \sum_r^{m-1} G_r (h_{r+1} - h_r) - \frac{1}{t} \sum_r^{m-1} G_r (h_{r+1}^2 - h_r^2) / 2 + G_m \left(\frac{\mu - \epsilon}{2t}\right)^2 \\ &\quad - t \sum_r^m (G_r - G_{r-1}) F_2\left(\frac{\mu - h_r}{t}\right) + t \sum_{m+1}^{\infty} (G_r - G_{r-1}) F_2\left(\frac{h_r - \mu}{t}\right) + \frac{\pi^2}{6} G_m t, \quad (3) \end{aligned}$$

where $F_2(x) = - \int \log(1 + \exp(-x)) dx$. (4)

h_r は shell edge に相当する準位エネルギーで bunching 準位模型¹⁾ から求めた。 G_r は $h_r \leq \epsilon \leq h_{r+1}$ では一定な単一粒子密度で次の式により求めた:

$$\frac{1}{G_r} = \frac{h_{r+1} - h_r}{M_r - M_{r+1}} \quad ; M_r \text{ is magic number}$$

中性子・陽子の二粒子から成る系の分配関数 e^{Ω} と粒子数・励起エネルギー・エントロピーの間には熱力学的に次のような関係式が成立つ:

$$N = t \frac{\partial \Omega}{\partial \mu_n}, \quad S = t \frac{\partial \Omega}{\partial \mu_p} \quad (5A, B)$$

$$U = E - E_0 = \left[\mu t \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} + t^2 \frac{\partial \Omega}{\partial t} \right] - \left[\mu t \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} + t^2 \frac{\partial \Omega}{\partial t} \right]_{t=0} \quad (6)$$

$$S = \frac{\partial}{\partial t} (t\Omega) \quad (7)$$

ある N, Z, U に対する μ_n, μ_p, t を3つの式 (5A), (5B), (6) を解いて求め、これらの値に対するエントロピーを式 (7) によって求め、準位密度パラメター a と U 準位密度 ρ を次式によって求めた:

$$a = \frac{S^2}{4U} \quad : U \text{ は pairing 効果と引いた 励起エネルギー,}$$

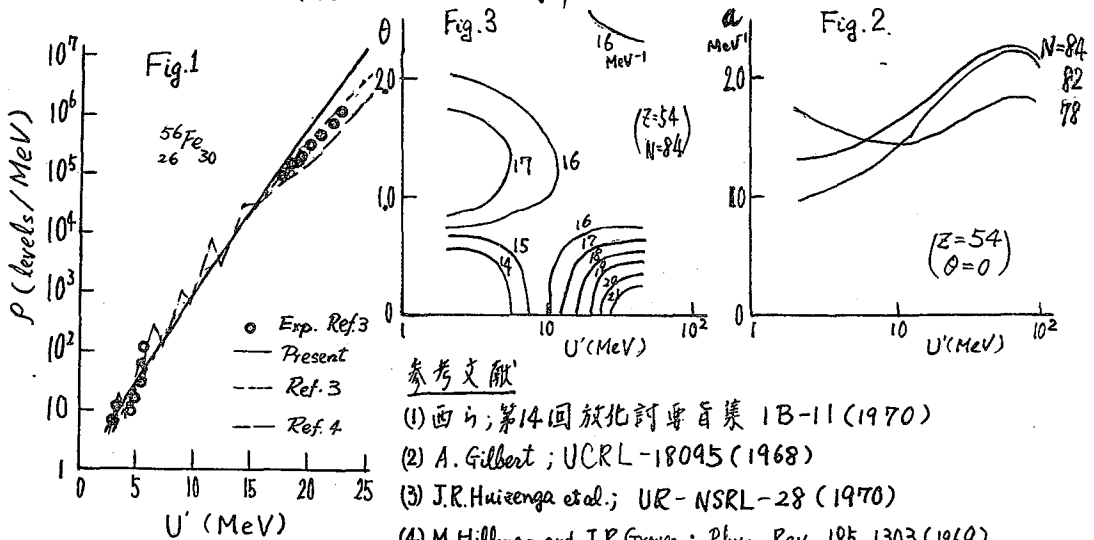
$$\rho = \frac{\exp(S)}{(2\pi)^{3/2} D V_2} \quad : D \text{ は鞍部点における } \Omega \text{ の二次微分行列式.}$$

結果と考察 以上の取扱いによって ${}^{56}\text{Fe}_{30}$ (変形は0) の準位密度を求めた結果を図(1)に実線で示す。Fermi ガス模型による計算結果³⁾と Nilsson 準位模型及びBCS理論にもとづく取扱い⁴⁾によって求められた結果をもそれぞれ実線・破線で示す。実験値との一致は非常に良い。

上に述べた方法によって求めた結果を更に図(2)・図(3)に示す。 $N=82$ 近傍で shell 効果などのように準位密度パラメターに影響を及ぼすかを検討したのが図(2)である。この場合 $Z=54$ とし核の変形は $\theta=0$ とした。

準位密度パラメターの励起エネルギーと変形パラメター θ に対する等高線図を図(3)に示す。核分裂の確率や核分裂片の励起エネルギー・運動エネルギーなどの分布を探る手懸りの一つとなる。

現象論的に bunching の効果を核の変形パラメターの関数¹⁾とした準位模型にもとづいて検討したが、更にマクロスコピックな準位構造即ち Nilsson 模型及びBCS理論にもとづく取扱いも比較検討中である。



参考文献

- (1) 西沢; 第14回放射能討論集 1B-11 (1970)
- (2) A. Gilbert; UCRL-18095 (1968)
- (3) J.R. Huizenga et al.; UR-NSRL-28 (1970)
- (4) M. Hillman and J.R. Grover; Phys. Rev. **185** 1303 (1969).

^{241}Am 中性子核分裂の飛程について京大原研*
新総大理**西 期太*, 藤原 一郎*, 中原 弘道**
今西 信嗣*, 岡本 弘信*

我々の研究室では ^{241}Am 中性子核分裂について一連の研究をしてきている。先ず ^{241}Am 熱中性子核分裂の質量収率分布および質量収率の peak-to-trough 比の照射中性子エネルギー依存性について不完全ながら報告した²⁾。今回は、 ^{241}Am 中性子核分裂片の飛程測定について述べ、この核分裂系の運動エネルギーを ($^{241}\text{Pu} + n$) の運動エネルギー分布とくらべ且つ良く知られている運動エネルギーの systematics にもとずいてその特徴について論じてみる。

^{241}Am 熱中性子核分裂は固知の如く、odd-odd 核を親核とする sub-threshold fission である。現在までにこのような核分裂系の研究は皆無に近く、一般に受け入れられている核分裂の理論や systematics からは何等特異な結果を期待できないものの、やはり実験でその実を確かめてみる必要があると思われる。 ^{242}Am を親核とする ^{240}Pu (d, f) 反応、 $E_d = 7.6 \text{ MeV}$ の際の核分裂片の運動エネルギーは ^{242m}Am spontaneously fissioning isomer の核分裂片の運動エネルギーと比較する際に Erskela & Leachman³⁾ によって報告されている。

文献(1)で述べたように ^{241}Am を精製して ^{239}Pu を除き硝酸塩の形でターゲットにした。ターゲットは平均して 50 mg/cm^2 程度の厚さで、バックグランドとしてはアルミ箔を用いた。捕獲箔には 99.995% アルミ箔 1.682 mg/cm^2 及び 5.4 mg/cm^2 の二枚を用いた。ターゲット厚に対する補正を行なう為には 4π に捕獲箔を置いて 20 鎖列の平均飛程を求めた。

化学分離精製法は文献(1)の場合と同様である。又、ターゲットと捕獲箔との間に 0.2 mm のアルミ棒をおくことによって、 ^{241}Am が内側の捕獲箔 (1.682 mg/cm^2) に着かないようにして、非破壊法で 8 質量鎖列の平均飛程を求めた。飛程測定の結果を第一図に示す。実線は Neiler & Schmitt⁴⁾ の報告する ^{241}Pu 熱中性子核分裂片エネルギー分布に、中性子放出の補正を加えて飛程に換算したものである。図からわかるように飛程は $A=106$ 付近から減少し始めて、対称分裂近傍で極小値をとり、 $A=132$ 付近で極大値をもつ。この傾向及び対称分裂近傍での落ち込みの程度は、 ^{235}U や ^{238}U の熱中性子核分裂の場合とほぼ同じである。しかし固体検出器で求めた Neiler ら⁴⁾ の値より、対称核分裂付近では飛程の落ち込みが顕著である。

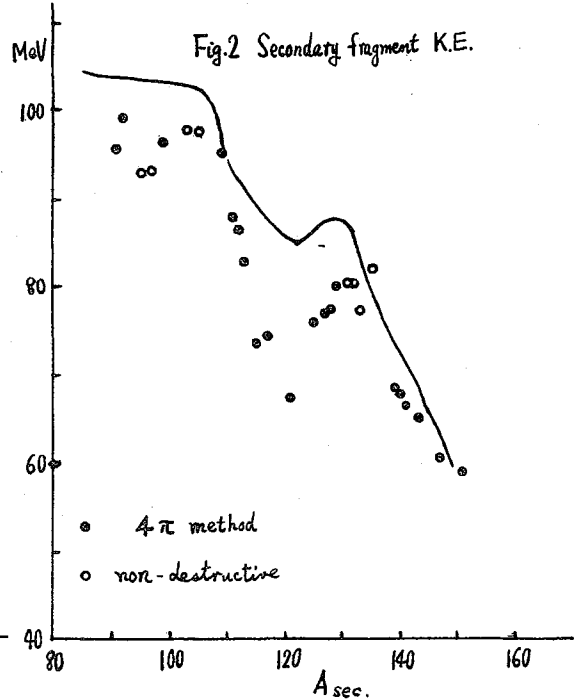
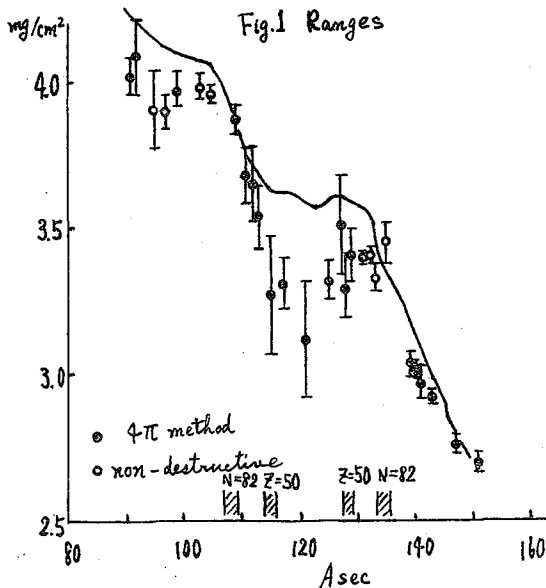
第一図に示した飛程を、修正された LSS の飛程-エネルギー関係式(5)に代入してエネルギーに換算すると 第二図のようになった。実線は Neiler ら

の値に中性子放出の補正を加えたものである。 全般的にみて、我々の求めた値は Neiler らの求めた ($^{241}\text{Pu} + n$) の際の運動エネルギー値より 4 MeV 位小さい。 文献(1)で報告した質量収率を第二図に示した値に乗じて、全平均運動エネルギーを求めると 172 MeV 位になる。 この値は Hyde が述べている系統性から求まる ($^{241}\text{Am} + n$) 核分裂に対する予測値 (174 MeV) より 2 MeV 小さく、Erkkila⁽³⁾ の報告する ($^{240}\text{Pu} + d_{7.6\text{MeV}}$) 核分裂片の全平均運動エネルギー (176 MeV) より 4 MeV 小さい。 また Neiler らの値 (180 MeV) より 8 MeV 小さい。

一方、第一図には分裂片の shell の位置を示した。 $A \sim 132$ の $N = 82$ と $Z = 50$ の shell の影響を受けていることは明らかで、その軽い方の相補片から言うと $A \sim 106$ 付近に相当し、飛程が減少し始める質量に相当する。

参考文献

- (1) 西, 藤原, 石橋, 中原, 今西, 岡中; 第13回放射化学会要旨集 1B-3 (1969)
- (2) " " " " 1B-9 (1970)
- (3) B.H. Erkkila and R.B. Leachman; Nucl. Phys. A108 689 (1968)
- (4) J.N. Neiler, F.J. Waller and H.W. Schmitt; Phys. Rev. 149 894 (1966)
- (5) H. Nakahara, J.W. Harvey and G.E. Gordon; Can. J. Phys. 47 2371 (1969)
- (6) E.K. Hyde; 'The Nuclear Properties of the Heavy Elements' III (1964)



ウランの熱中性子核分裂における ^{148}Pm の独立収率

原研 梅沢 34-

緒言 ^{148}Pm は、核異性体 $42\text{d } ^{148m}\text{Pm}(6-)$ と $5.4\text{d } ^{148g}\text{Pm}(1-)$ とが存在する遮蔽核種である。これらの核分裂収率を測定すれば、非対称核分裂の分裂片における核電荷分布ならびに核異性体比について知見せらるゝことができよう。渡着はすでに、 ^{235}U および ^{235}U の熱中性子核分裂における ^{148}Pm の核分裂収率の測定を試み、部分鎖別収率(fractional chain yield)の上限值として、それぞれ 8×10^{-6} および 3×10^{-6} の値をえた。¹⁾その後Bäcchmann²⁾は ^{235}U の熱中性子核分裂について ^{148m}Pm と ^{148g}Pm の部分鎖別収率を、それぞれ 6.7×10^{-5} および $< 10^{-5}$ と報告した。このくいちがいをたがため、本実験では、より良い実験条件下で再測定をおこなった。

実験 ウラン試料には、塩酸系陰イオン交換で精製した ^{235}U および 93% ^{235}U の八三酸化物を用い、それぞれ 20mg を銅ハクにつづらせた。これを同じく銅ハクにつづらせた 100mg の 96% ^{146}Nd 酸化物、および 1mg のコバルト中性子束モーターと共に石英管に封入し、JRR-3の反射体中の気送管で50時間照射した。この位置の中性子束は $2 \times 10^{11}\text{n/cm}^2\text{sec}$ 、 $^{197}\text{Au}(n,t)^{198}\text{Au}$ のCd比 2×10^2 である。照射後試料は塩酸と硝酸の混酸に溶解し、イオン交換法により、 ^{2}Pm 、 Nd 、 Cs を分離し、アルミニウム枠には、たマイラー膜上にマウントし測定試料とした。 ^{148}Pm 試料は、50ml同軸型Ge(Li)検出器(FWHM=2.4 keV at 1332 keV)の表面に5mm厚のアクリル板を介して密着させ、4096チャンネルのADCを用いて測定した。 ^{148m}Pm は551 keVと630 keVのγ線、 ^{148g}Pm は1465 keVのγ線により、それぞれ定量した。

結果 求めた部分鎖別収率の値を表にまとめた。これらの値はBäcchmann²⁾の測定値よりはるかに小さく、前報¹⁾の範囲と合致している。Wahl³⁾の求めた中性子放出数を用いれば、 ^{148}Pm の属する分裂片の質量は $A_1' = 149.62$ であり、 $^{235}\text{U}(n.d.t)$ における相補分裂片質量は $A_2' = 86.4$ となり、 A_1' の精度 ± 0.3 を考慮すれば ^{86}Rb ($A_2' = 87.00$)のそれにほぼ相当する。148と86とが互いに ^{235}U の相補核分裂生成物であるとして、 ^{148}Pm と ^{86}Rb の部分鎖別収率、 1×10^{-7} および 1.4×10^{-5} とからこれらの分裂片における核電荷分布曲線、 $y = (c\pi)^{-1/2} \exp[-(z-z_0)^2/c]$ 、の中を求めると、 $c = 0.7$ となった。核異性体比の精度は余り良くないが、 ^{235}U における値 3.7 ± 1.0 は、 ^{131}Te ($1/2, 3/2$)について報告された⁴⁾値2.1よりはやや大きい。

| Target | Fractional chain yields | |
|------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | $^{148m}\text{Pm}(6-)$ | $^{148g}\text{Pm}(1-)$ |
| ^{235}U | $(4 \pm 2) \cdot 10^{-8}$ | $(4 \pm 4) \cdot 10^{-8}$ |
| ^{233}U | $(3.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$ | $(2.1 \pm 0.6) \cdot 10^{-7}$ |

1) H. Umezawa, JAERI-1103('66); 3) A. C. Wahl et al., 2nd IAEA Symp. Phys. Chem. Fission, IAEA-SM-122/116 ('69):

2) K. Bäcchmann, Radiochimica Acta, 9, 27 ('68); 4) D. G. Sarantites et al., Phys. Rev. 138, B353 ('65)

阪大理 久米三四郎

研究の目的 阪大の ISOL (オンライン同位体分離器) グループは、現在 ISOL 1 号機の組み立てを進めている。ISOL においては、ターゲット中から、目的とする生成放射性核種を迅速にとり出すことが、実験の成否をきめるポイントの一つである。われわれは手はじめとして、生成放射性核種を高温度のターゲットから蒸発させてイオン源に送りこみ、そこでイオン化して質量分離器に導く、いわゆる蒸発型のターゲット系を試みることにしている。この研究では、 α 粒子で照射したニッケルターゲット中に生成した Zn 放射能の蒸発速度を測定し、ISOL ターゲット系の必要温度をきめるとともに、短寿命放射性核種の収率の推定を行なうことを目的としている。

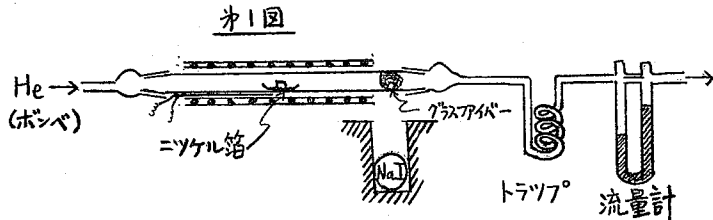
実験方法 対象にした核種は、 $^{60}\text{Ni}(\alpha, 2n)$ 反応で生成する ^{62}Zn (9 h) である。阪大サイクロトロンからの 25 MeV α 粒子で、冷却用の銅ブロック上に押えつけた厚さ 10 μm の Ni 箔を約 2 時間照射。照射ターゲット箔を約 1 2 時間放置して ^{65}Zn (38 min) を減衰させた後、照射部分 (径約 10 mm) をきりとってタングステンボート上に置き、第 1 図に示すような石英の燃焼管の中央に挿入。

管内の空気を He ガスを通じて追い出した後、電気炉で所定の温度にあげ、蒸発してくる ^{62}Zn を、

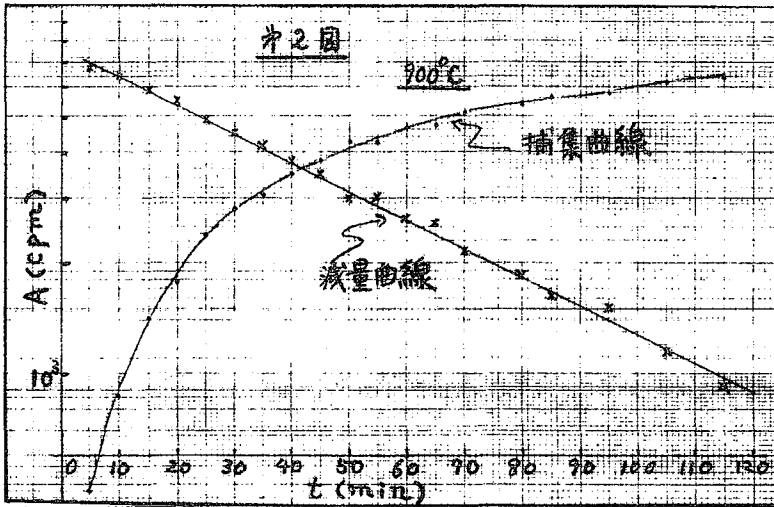
He ガスを通しつゝ、

とり出し、管の出口につめた硬ガラス製のグラスファイバー上に捕集。捕集された ^{62}Zn からの消滅 γ 線を、NaI 計数器で測定し、その計数率の時間変化を追跡する。燃焼管中の温度は $\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲で一定に保つ。測定温度範囲は、蒸発速度を精度よく測定できるということで限られ、800, 900 および 1000 $^\circ\text{C}$ の 3 点をえらんだ。He ガスの流速については、輸送過程が律速にならないほどには速く、管内の温度を一定に保つ程度に遅い必要がある。実験結果から、少なくとも 35 ~ 140 ml/min の範囲で両方の要求が満足されることを確かめ、主として、140 ml/min の流速で実験した。

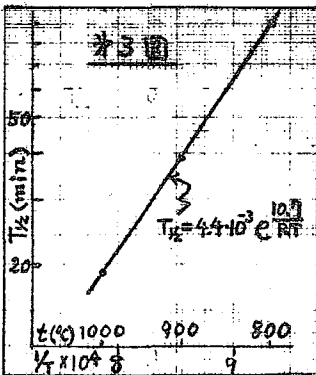
実験結果 捕集された放射能の時間変化の 1 例を第 2 図に示す。それぞれの



点での計数率は、 ^{62}Zn の半減期について補正した値である。かなり飽和値に近づいたいくつかの点を用いて、無限時間後の捕集計数率の最確値をもとめ、それを初期放射能値とした、ニッケル箔中の ^{62}Zn の減量曲線が得られる。それも第2図に示してある。図から明らかなように、この曲線は、片対数グラフ上で直線とみなすことができる。同じような関係は、他の2つの温度についても得られる。これらの結果は、 ^{62}Zn の蒸発速度が、ニッケル箔中の存在量の1次反応式であらわされることを示し、その半減期は、3つの測定温度に対して、それぞれ



90, 39 および 23 min である。これらの半減期の値を、絶対温度の逆数に対してプロットしたのが第3図である。3つの点は完全に直線にのり、単一速度過程に属していることを示しており、直線の勾配から、活性化エネルギーの値として、10.7



Kcal/mol が得られる。

考察 こゝで得られたZnの蒸発速度と温度との関係が、さらに高温にまで外挿できるとすると、ターゲット系の温度をニッケルの融点、 1450°C まであげたとしても、蒸発速度過程の半減期は2min程度である。したがって、もし0.1sec程度の遅延時間で、照射中のターゲットから短寿命核種をとり出したいとすると、生成放射能の 10^{-4} 程度しかイオン源に送りこめないということになる。固体ターゲットからの蒸発の場合には、ターゲット中の拡散過程が律速になり、その活性化エネルギーは、50Kcal/molの程度であるということが、ISOLターゲット系の議論では常識になっている。この実験で得られた低い活性化エネルギーが、どのような過程に伴うものかをしらべることが意義がある。蒸発速度が、ターゲット箔の厚さの-2乗か-1乗かのどちらに比例するかによつて、律速段階が、拡散か蒸発かをきめることができるので、目下その実験も進めている。

NaI(Tl) 検出器による γ 線スペクトルの計算機解析

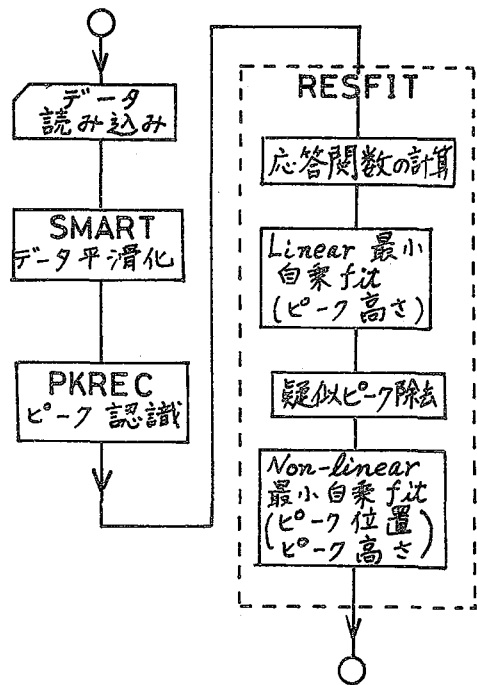
3B-11

(原 研) ○関根俊明・馬場澄子・馬場宏・天野恕

1. 緒言 讀者らはNaI(Tl)検出器による γ 線スペクトルの自動解析を目的としてNaI(Tl)検出器の γ 線に対する応答関数を解析関数で表現する研究を行ない、その成果は既に報告している¹⁾。今回はその成果を基にして開発したスペクトル解析プログラムについて報告する。プログラムは主としてピーク自動認識と応答関数を用いた最小自乗法からなる。ピーク自動認識は昨年²⁾の放射討論会で発表したGe(Li)検出器による γ 線スペクトル解析用コードBOB-7²⁾に若干の変更を加えたもので行なっており、低分解能スペクトルにおいても十分有用であることを確認した。これによって見出されたピークは、応答関数+2次関数という形で述べさせた。実測値と計算値との比較を行なった結果を論じると共に、その際に一致の尺度として従来用いられて来た量 χ^2 (カイ自乗)が必ずしも尺度として適当でないことを指摘し、より妥当な量を導入した。

2. プログラムの構成 全体の流れ図はFig. 1に示した如くであって、このうち“SMART”はBOB-7に用いられたものを使った。“SMART”は各チャンネルについての統計的変動を減らすと共に、次の“PKREC”において用いる一次微係数を算出する。“PKREC”ではピークの境界の認識は各チャンネルにおける一次微係数とそのチャンネルの計数値の平方根にある因子をかけたものとの比較によっており、その因子としてはGe(Li)検出器の場合より大きな値を使うことによって視察により見出される結果と同等の結果を得た。この因子を小さくした場合にはコンプトンエッジをピークとして認識してしまう。“PKREC”によって得られる情報はピーク的位置とピークの境界である。2本以上のピークが重なりあっている場合にはいくつかのピークを含むピーク群として認

Fig. 1 プログラム全体の流れ図



識される。ここで見出された単一のピークあるいはピーク群は次の“RESFIT”において各々のピークの高さあるいはピーク面積が求められる。“RESFIT”ではまず測定条件に応じた各々の γ 線に対する応答関数がピーク高さを1として各チャンネルについて計算される。一回目の最小自乗 f ではピーク高さを未知数とする。この際、問題のピーク群以外からのコンプトン散乱スペクトル、 β 線の制動放射スペクトル(バックグラウンドと呼ぶ)は2次関数で近似して同時に決められる。こうして得られたピーク高さの相対的標準偏差が非常に大きいものは捨て去り、残ったピークについて解析を進める。これは疑似的なピークを除いて、“PKREC”の機能を補うものである。応答関数を実測値に f させる際にはピークを中心を正しく合わせる事が最も重要であるが、他のピークにかくされているピークの位置は“PKREC”によってチャンネル番号で与えられるので、より正確なピーク位置を求めるためにピーク位置、ピーク高さ及びバックグラウンドを未知数とする最小自乗 f を行なって最終的なピーク位置と高さを求め、 γ 線エネルギーとピーク面積を得る。最小自乗 f によって計算されたスペクトルと実測スペクトルとの一致の程度は次のようにしてチェックされる。

3. 計算値の実測値への適合度の尺度 チャンネル i の実測値を y_i 、最小自乗法による計算値を \hat{y}_i とすると、次の量が普通この尺度として用いられている。

$$R = \frac{\chi^2}{n-m} = \left\{ \sum_i \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{\hat{y}_i} \right\} / (n-m) \quad (1)$$

ここで n は最小自乗 f に使ったチャンネル数、 m は γ 線の数である。良く一致した場合の R の値は研究者によって異なっており、2~4あるいは1~25という報告されている。すでにSalmon³⁾が指摘していることであるが、高計数値のデータに f した場合に R の値は大きくなり適合度の尺度としては不相当である。著者は、応答関数の誤差がデータの統計的誤差に較べて無視しえなくなったとき R が大きくなることに着目し、次の量を導入し、高計数値のデータへの f の場合に有効であることを確認した。

$$\sqrt{\Delta^2} \equiv \sqrt{\frac{(R-1)(n-m)}{\sum_i \hat{y}_i}} \quad (2)$$

著者らの作成した応答関数を用いた場合、 $R < 6$ あるいは $\sqrt{\Delta^2} < 5.2\%$ が満たされれば満足すべき一致とすることに定めた。

4. プログラムの性能 以上のような方法で、任意のスペクトルの解析を行なう時に得られる結果の信頼性を調べるために、人工的に合成したスペクトルの解析を行ない良好な結果を得た。詳細は講演の際に報告する。

1) 関根・馬場・馬場・天野: 46年原子力学会年會要旨集, p.225, 2) 馬場・鈴木・岡下・馬場: 第14回放射化討論會要旨集, p.68 (1970), 3) L. Salmon: "Radiochemical methods of analysis", Proceedings of the symposium on radiochemical methods of analysis, Vol. 2, p.125 (IAEA 1965)

原 研 ○馬場 宏・馬場澄子・岡下 宏・鈴木敏夫

Ⅰ. 緒言：高分解能半導体検出器の出現により、 γ 線スペクトルの測定のために多重波高分析器に要求されるチャンネル数は飛躍的に増大した。このことは必然的に従来のような人力によるデータ解析を事実上不可能にしている。電算機を利用したデータの自動処理化は、最初は、まさにこの省力化、迅速化という観点から行われた。しかし現在では、データ処理によって得られる結果の信頼性をより高めるといふ問題により大きな比重が置かれるようになった。我々は過去2回にわたり、我々の開発しつつあったスペクトル解析コードとその開発が一段落するたびに報告してきたが、こゝにその完成とみたくて総括的な見地からその性能、性能および問題点について報告する。

Ⅱ. プログラムの性能：読み込まれたデータは、サブプログラム“SMART”の中でたたみ込み法による平滑化され、1次微係数が求められる。この1次微係数は次のサブプログラム“PKREC”の中で、適当に設けられたしきい値と比較しつつピーフを見つけてのみに用いられる。“PKREC”の中で得られる情報として、ピーフの境界とピーフ位置ならびにピーフの多重度がある。各ピーフ群は、次のサブプログラム“PKFIT”の中でガウス曲線を用いる非線形最小自乗フィッティングによって単一ピーフに分解されそれぞれのピーフの位置と面積が求められる。こゝまでで一定の解析は終了するが、さらに光電ピーフのエネルギー決定、および γ 線強度の算出にはサブプログラム“ENGEF”を呼び出す。エネルギー較正曲線または計数効率曲線はあらかじめ求められている曲線の次数と係数を与えてもよいし、標準スペクトルとそのエネルギー値および絶対強度と与えて“ENGEF”の中で作らせてもよい。あとの場合には、内部較正法と外部較正法のいずれを選ぶこともできる。結果の打ち出しはサブプログラム“OUTPUT”の中にまとめられていて、多様な書式の選択が可能である。またラインプリンターによってピーフフィッティングの部分をプロットするサブルーチン“GRAFIC”と、全スペクトルをCALCOMP社のグラフィクスプロッターを用いてプロットさせるサブルーチン“SPECTR”を内蔵する。プログラムは主プログラムのほかに16のサブプログラムから成り、4096チャンネルスペクトル解析用として所要記憶容量63K語、所要解析時間はFACOM 230-60で30秒程度である。

Ⅲ. プログラムの性能：プログラムの性能と決定する方の要因は平滑化の仕方である。たたみ込み法による平滑化を規定するパラメーターは1点のまわりの

平滑化に用いるポイント数とフィルテイングに用いる多項式の次数の二つである。検討の結果、最良の結果を与える条件として、チャンネル数で表わしたピークの半値中に等しいかまたはやや少ないチャンネル数をポイント数にとり、5および7ポイントの平滑化に対しては2次または3次曲線も、また9ポイント以上の平滑化に対しては4次または5次曲線を用いるのがよいことを見出した。プログラムの性能を左右するものよりも最も重要な要因は1次微係数と比較すべきしきい値の選び方にある。この場合、得られた結果は、各チャンネルの計数値の多少に無関係になるだけでなく、ピークの半値中の変化に対してもできるだけ無関係であることが要求される。したがって、しきい値としてとるべき条件は必然的にかなり複雑なものになるので詳細は報文¹⁾に譲りこゝでは省略する。さらにGe(Li)検出器による高分解能スペクトル用のしきい値とほんのわずかに異なるだけでNaI(Tl)検出器による低分解能スペクトルをも満足に解析できることが見出された。かくして得られた結果は、γ線スペクトル以外のスペクトルにも適用しうるこゝが確かめられ、こゝに汎用のスペクトル解析コードの完成を見た。

プログラムの性能を左右するもの三つの要因として、光電ピークの波形とピークの基底を構成するコンプトン・バックグラウンドの形をどうとよかという問題がある。有名なコード“SAMPO”では、光電ピークの形を複雑な関数で表わし、バックグラウンドは2次式で表わしている。しかし、こゝに1, 2年のあつた技術の進歩によってNaI(Tl)検出器の光電ピークのようにGe(Li)検出器の与える光電ピークの形もガウス曲線にほぼ完全に適合されるようになり、“SAMPO”のように複雑な関数を用いる必要がなくなった。次にバックグラウンドの形については、コンプトンプラトーの高さに比べてあまり大きくない光電ピークに対してはバックグラウンドを多項式で表わす方法はより結果と与えるが、極めて大きい光電ピークに対しては本質的な不一致を与え、このことはとくにその大きなピークの高エネルギー側に近接する小ピークに致命的なエラーを与える。したがって我々は、バックグラウンドの多項式近似とあきらめ、ピーク領域の両端を(i)直線で結ぶ方法と(ii)計数値を対数表示した上で両端を直線で結ぶ方法の二通りを検討した。結果の信頼性としらべる目的で¹³⁷Csのスペクトル(半値中約3チャンネル)を選び、それ自身に、適当なチャンネルだけずらして適当なファクターで割ったスペクトルと人為的に重ね合わせたスペクトルの解析を行い、得られたピーク位置の再現性、面積の定量化をしらべた。その結果、いずれの場合にも半値中以内に接近した二つのピークは分離不可能であった。半値中以上離れていゝ二つのピークについては、上記二つのバックグラウンドの形はそれぞれ一長一短がありは、よりと優劣はつけがたいが、少なくとも大きい方のピークに因りてはいずれの場合も満足すべき結果と与えた。これらの詳細について述べる。

1) 馬場隆子, 岡下 宏, 馬場 宏: 日本原子力研究所報告 JAERI 1216 (1971).

