

A 会 場

超微量 ^{129}I の検出

1 A 1

・今村孝雄 (東大理)

堀江絹子 (東大物性研)

長寿命放射性核種 ^{129}I ($T_{1/2} = 1.7 \times 10^7$ 年) の宇宙化学又は地球化学的応用を目的とした超微量 ^{129}I の検出を検討し試みた。天然に存在する ^{129}I は様々な核反応を通じて生成されると考えられるがその含量は極めて微量であり、特にイン石試料等では試料の量も制限されるため、超微量の ^{129}I の検出が要求される (イン石中の ^{129}I は $\sim 10^{-6}$ dpm/g と推定される)。超微量の ^{129}I の検出には熱中性子による放射化法が極めて感度が高い ($^{129}\text{I}(n,\gamma)^{130}\text{I}$ ($t_{1/2} = 12.4$ hrs), $\sigma = 27$ barns, 1 dpm ^{129}I は 10^{14} n/cm²·sec で 24 時間照射すると 1.6×10^6 dpm の ^{130}I を生ずる)。が同時に多くの妨害反応の存在等のため極めて注意深い操作が必要である。

〔照射条件等の検討〕 $^{129}\text{I}(n,\gamma)^{130}\text{I}$ に伴う種々の妨害反応が存在する (表 1)。特に ^{127}I の三重中性子捕獲反応は ^{127}I を含む試料で本質的に重要であり、照射条件は大きく規制される。この反応で生成する ^{130}I は次式に従う。

$$A_{\text{false}} = \frac{N_{127} \sigma_{127} \sigma_{128} \sigma_{129}^{13}}{\lambda_{130} \lambda_{128}} \left[\lambda_{130} t - 1 + e^{-\lambda_{130} t} - \frac{e^{-\lambda_{128} t}}{(1 - \lambda_{128}/\lambda_{130})^2} \times ((\lambda_{130} - \lambda_{128})t - 1 + e^{-\lambda_{130} t} - \lambda_{128} t) \right]$$

すなわち中性子束 ϕ の 3 乗に比例して増大し、10 時間 $t > 1$ 時間のときは $\sim t^2$ に比例して増大する。したがって中性子束、照射時間共に重要である。図 1 には ^{127}I の三重中性子捕獲により制限される比放射能の測定下限を $A_{\text{false}} = A_{129 \rightarrow 130}$ で代表させて ϕ および t に対して図示してある。横軸には各々の ϕ, t に対する ^{129}I の ^{130}I への転換増中係数を与えてある。表 1 には不純物による妨害反応のレベルも記してあるが I 以外は照射前にこれら不純物を除去することによって避け得。 $^{127}\text{I}(n,2n)$ 反応による ^{126}I の生成は速中性子が相対的に低い照射孔をえらぶことにより小さくできる。 ^{130}I の検出には大型の Ge(Li) を用い感度を上げると同時に I の各同位体の γ スペクトル線を分離し、半減期を追って行う方法が有利である。 ^{126}I や核分裂ヨウ素同位体が存在するとき安全に使用可能な ^{130}I の γ 線は 739 keV (81%) で、他の γ 線は他の同位体の γ 線と重複したり極めて接近したりする。

〔実験方法〕・ヨウ素の分離抽出; イン石や月試料等より無担体で収率よくヨウ素を抽出するのはかなり困難である程度のヨウ素担体の使用は避け難い。試料は 1) アルカリ熔融又は密閉容器中での HF + HNO₃ 分解 (+ 酸化還元) の方法で試料 I と担体の同位体交換を完全にする。1) では熔融物を水で抽出したる液を酸性にし SO₂ で還元 NaNO₂ で酸化して I₂ を CCl₄ 中に抽出し、2) では最後に I₂ を蒸留しアルカリ中にトラップする。酸化還元を利用する抽出、逆抽出で精製し、少量

のKOH溶液に抽出して保存する。・照射: 照射用試料は酸性溶液からヨウ素をPdI₂として沈澱分離し、PdI₂を石英の熱分解装置を用い約500°Cで分解し生成したI₂を石英管に集め封じ切って照射用試料とする。¹²⁹Iの標準は担体を加え同じくPdI₂を熱分解して調製する。他に¹²⁷I標準としてHIO₃を秤りとして石英管に封ずる。これは¹²⁷I(n,γ)³反応の補正ならびに¹²⁷I(n,2n)¹²⁶I反応を利用し測定試料中の¹²⁷Iの量を求めて収率を計算するためである。・照射後の化学処理: 照射後vialをNaHSO₃溶液中で破壊し約10mgのヨウ素担体を加える。NaNO₂を加えてI₂に酸化しCO₂中に抽出する過程とNaHSO₃+H₂SO₄溶液でI⁻を逆抽出するサイクルをくり返しヨウ素を精製し、最後にPdI₂として沈澱させ、測定容器中に移してcountingを行う。¹²⁷I標準についてはPdI₂の重量も求め収率を確定する。他の試料の収率は¹²⁶Iを¹²⁷I標準と比較して行う。

〔予備実験結果〕 月試料14321より抽出したヨウ素(2)の方法で得たものの一部を用いて2度の予備実験を行った。才1回目はHFBRで10¹⁴n/cm²sec, 18時間の照射、2回目はArgonne CP-5で4×10¹³n/cm²sec, 24時間の照射を行った。各々照射後約16時間後にGe(Li)(40cc well-type)により測定を開始し表2の結果を得た。才1回目の照射では照射vialに由来すると思われるfission Iが観測された。月試料中の¹²⁹Iは殆んどがBa(〜600ppm)の核破砕反応で生成すると考えられるが、結果は宇宙線の強度が2.5×10⁷年一定だったとしたときの計算値と矛盾しない。

表1. 妨害反応

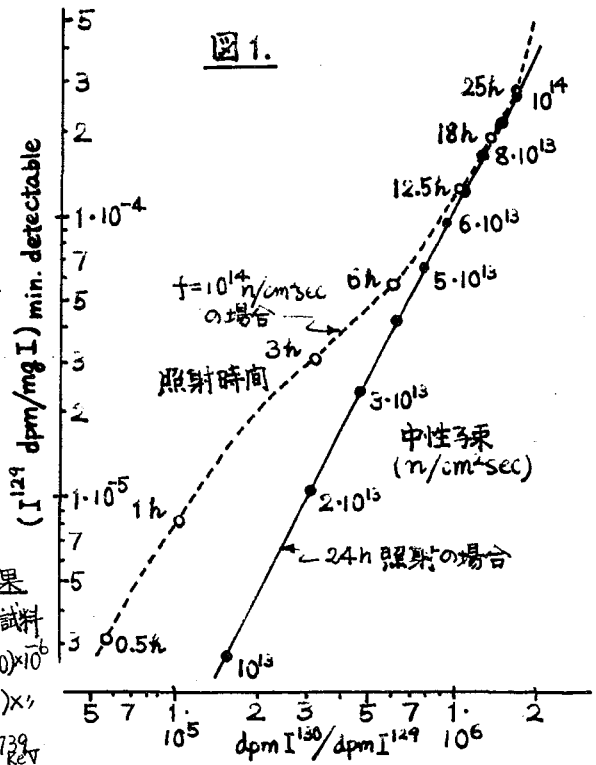
		*妨害レベル
I	¹²⁷ I(n,γ)	¹²⁸ I(25min) 870 dpm/mg I
	¹²⁷ I(n,γ) ³	¹³⁰ I 220
	¹²⁷ I(n,2n)	¹²⁶ I(13d)
Te	¹²⁸ Te(n,γ) ¹²⁹ I(n,γ)	¹³⁰ I 0.06 %/10 ¹⁴ Te
	¹³⁰ Te(n,γβ)	¹³¹ I(8.1d) 190
Xe	¹³⁰ Xe(n,p)	¹³⁰ I
		0.2 %/10 ¹⁴ U
U	²³⁵ U(n,f)	¹³⁰ I 200 %
		¹³¹ I(8.1d) 100 %
		¹³² I(2.3h) 1600 %
		¹³⁵ I(6.7h) 970 %

*10¹⁴n/cm²secで1日照射, 12時間後の放射能

表2. 月試料(14321)中の¹²⁹Iの予備実験結果

照射	*試料(g)	*I(mg)	**全 ¹³⁰ I(cpm)	**補正(127+130)(cpm)	¹²⁹ I/g試料(dpm)
照射1.	3.4	0.058	0.58±0.22	0.32±0.06	(2.4±2.0)×10 ⁶
照射2.	2.8	0.055	0.36±0.13	0.13±0.06	(1.8±1.1)×10 ⁶

* 現試料相当 ** 照射直后換算 a) 739KeV b) 538+739KeV



東大理化学. ○柳田昭平, 馬淵久夫

東大理地物. 小嶋稔 東京理科大. 化学. 増田彰正

1. 序. 太陽系起源のモデルは現在までに多数提出されている。その中でFGH理論, BGRS理論, 早川説等の, 希土元素の起源について論じた仮説は, 太陽系のごく初期において, 原始惑星系が, かなり強い太陽宇宙線の照射を受けたことを示唆している。この高エネルギー粒子照射があったと仮定し, 以下の条件が満たされれば, この現象のインディケータとなり得るいくつかの核種の同位体比を, 隕石, 月試料, 地球岩石について測定, 比較することにより, その影響が見られるはずである。(1)現在手に入る試料の原料となった物質が, 粒子照射の過程が, その後完全に混合してしまうことが無かった。(2)全粒子束, 粒子照射を受けた部分と受けなかった部分との割合が, 太陽系内の場所によって, 異なっていた。現在までに K^{40} , V^{50} , S^{36} , Cr^{54} 等の核種について, 同位体比の測定がなされたが, いずれも, 隕石, 月, 地球の間に差が無かった。我々は上述した太陽系初期における粒子照射の有無, 最近の宇宙線照射が, La同位体比に及ぼした影響を見る目的で, アポロ14号試料, 地上岩石中のLa同位体比の測定を行ったので報告する。Laを選ぶ理由は, La^{138} の同位体存在量が低いこと, $Ba^{138}(p,n)$ 反応の励起函数が, 低いエネルギーで最大値をとるので, 低エネルギー陽子についての情報が得られると期待されるからである。

2. 実験. 試料からのLaの分離はイオン交換を3段階に分けて行った。まず試料をHFと $HClO_4$ によって分解する。 $HClO_4$ を数滴加え, 蒸発乾固してHFを除去する。残さを1N HCl 1ccに溶解して第1段目のイオン交換カラムに吸着させる。(使用した樹脂は全てダイアイオンSK#1, 100~200)。2N HClでBaまで溶出させ, 4N HClで希土類元素全体を溶離する。溶液を蒸発乾固し, 残さを0.5N HClに溶解し第2段目のイオン交換カラムに吸着させる。このイオン交換で希土類元素の相互分離を行う。溶離液は0.5モル乳酸-乳酸アンモニウム緩衝溶液(pH 3.68)を用いる。得られたLa7ラクトンに, 乳酸アンモニウムと等量の1N HClを加え, 2倍に希釈して, 第3段目のイオン交換カラムに流す。このイオン交換で乳酸と, これまでの分離操作で2次的に混入したアルカリ金属, アルカリ土類金属を除く。まず2N HClでBaまでを溶出させ, 後に4N HClでLaを回収する。この溶液を蒸発乾固し, $HClO_4$ を加えて蒸発乾固して, Laを過塩素酸塩にして, 質量分析計にかける。質量分析計は表面電離型固体試料用のもので, 分解能は約400である。イオン流の検出は電子増倍管を用いた。約 10^{-12} Aの安定したイオン流が1~10時間にわた

て得られた。LaはLaO⁺の形で測定を行、た。^{m/e}=154に対するLa¹³⁹O¹⁶の tailing は約 1/4×10⁴であった。

3. 結果. La試薬, JB-1, W-1, アポロ14号試料のLa同位体比の測定結果を下表に示す。^{m/e}=154に寄与するイオンとしてBa¹³⁸O¹⁶⁺, Ce¹³⁸O¹⁶⁺, S_m¹⁵⁴⁺がある。Baは、ほとんどBa⁺の形で検出され、データをとり始める段階でBaO⁺/Ba⁺<10⁻⁵程度と推定される。Ba¹³⁸O¹⁶⁺のイオン流が、ほとんど雑音のレベル程度に低くなってから、即ち、BaO⁺/LaO⁺が1/50になった段階でデータを取ることに、Ba¹³⁸O¹⁶⁺の補正は無視できるとした。測定開始時から、終了時まででCe¹³⁸O¹⁶⁺/La¹³⁸O¹⁶⁺, S_m¹⁵⁴⁺/La¹³⁸O¹⁶⁺の比は変化するが、大きな変化を示さない、大よその目安を下表に示した。表に示したLa同位体比には、イオン源、電子増倍管での質量分別効果の補正は入れてなく、誤差は標準偏差を示してあるが、質量分別効果の寄与は入れてない。得られた結果を見ると誤差の範囲で月試料、標準岩石、試薬のLa同位体比は一致している。La同位体比に変動をもたらす核反応としてBa¹³⁸(p,n)L_a¹³⁸, La¹³⁹(n,2n)L_a¹³⁸, La¹³⁹(p,pn)L_a¹³⁸がある。これら核反応の励起函数は、いずれも実測値がない。第1の反応については統計理論によって計算した。この結果から、宇宙線のエネルギースペクトルをE^{-3.0}と仮定した時の実効断面積は約40mbである。第2の反応は、La近辺のodd Z核に対する14 MeV中性子に対する断面積の推定から約1bと考えられるが、太陽宇宙線による二次中性子発生率が低いので、同位体比に及ぼす影響は大きくない。第3の反応についてはBarbierの方法による推定値を使ったが、この影響も大きくないと考えられる。結局主として効くのは第1の反応である。結論として月試料と標準岩石が受けた全陽子束の差の上限として、1.2×10¹⁹P/cm² (E_p≧10 MeV)が求まる。この上限値は、Balsiger等が、V⁵⁰/V⁵¹から求めた上限値、2.1×10¹⁹P/cm²と略一致する。

Sample	La ¹³⁸ /La ¹³⁹ (×10 ⁻³)	Ce ¹³⁸ O ¹⁶⁺ /LaO ¹⁶⁺ (%)	S _m ¹⁵⁴⁺ /La ¹³⁸ O ¹⁶⁺ (%)
14163	0.8931 ± 0.0042	0.19	1.3
14321-165 bottom	0.905 ± 0.021	3.60	12.4
14321-165 surface	0.8965 ± 0.0049	0.61	1.5
14321-183	0.8915 ± 0.0044	1.20	2.3
14310-126	0.8948 ± 0.0046	0.59	3.4
JB-1	0.8885 ± 0.0054	0.20	2.8
W-1	0.8956 ± 0.0057	0.96	2.4
La reagent	0.8873 ± 0.0024		
Inghram et. al	0.8908		
White et. al.	0.8908		

Allende いん石中の中性子線束

東大・理 〇馬 刺久夫, 高橋 宏, 中村 裕二

Allende いん石は 1969 年 2 月 8 日 メキシコに落下した巨大な石質いん石 (carbonaceous chondrite type III) で総重量は 2 トン以上と推定されている。地球大気突入後は多数の破片に分かれ、延々 60 Km にわたり散布された。このいん石に含まれる宇宙線誘導放射性核種は γ 線測定による非破壊法で測られ、 ^{60}Co が非常に高い値 (~ 120 dpm/kg) を示す部分のあることが確かめられている。これは落下前 5 年程度の時間範囲でいん石内部の中性子線束が高かったことを示す。本研究では長期向の中性子線束を知る目的で ^{36}Cl を測定したので報告する。測定試料はスミソニアン博物館整理番号 NMNH 3529 で、非破壊法により ^{60}Co 含有量 121 ± 8 dpm/kg という値が求められている。

化学処理：試料 100g (粉末) を一定量の塩素担体を含む HF-HNO₃ 混合溶液に浸してケイ酸塩を分解、そのまま過して、ろ液より AgCl の沈殿をつくる。AgCl は NH₄OH 溶解、AgCl 再沈殿を繰り返して精製し、最後にアンモニア溶液を陽イオン交換樹脂に通して Ag を除く。通過液を蒸発乾固し、NH₄Cl の形で放射能を測定する。recycle には NH₄Cl を揮発させて精製した。

放射能測定：本研究室で製作したガスフロー型低レベル GM 計数管 (中二回放射化学討論会 1968 発表) を鋸山の東大核研・微弱放射能測定孔に設置して用いた。バックグラウンド ~ 0.08 cpm (地上で ~ 0.24 cpm)。

結果：

	NH ₄ Cl mg	化学収率	net count	計数効率%	dpm	dpm/g NH ₄ Cl
(1)	120.3	69.0 \pm 1.8	0.827 \pm 0.07	20.4	4.13	34 \pm 3
(2) recycle後	97.0	55.7 \pm 1.3	0.617 \pm 0.02	21.0	3.00	30.9 \pm 0.9

recycle 後の測定値より。

 ^{36}Cl 含有量 54 ± 2 dpm/kg Allende.

考察： 通常、石質隕石中の ^{36}Cl 含有量は3~8 dpm/kg 程度であるので、本実験で得られた値は非常に大きいことになった。この原因は $^{35}\text{Cl}(n,\gamma)$ の寄与の大きいこと以外には考えられない。宇宙空間での隕石の温度は不明であるが、仮に 200°K として中性子線束を求めてみる。

AllendeのCl含有量210ppm, $\sigma = 53\text{ b}$ (200°K), 熱中性子により生成した ^{36}Cl 分を50 dpm/kgとして計算すると、中性子線束は約 $6\text{ n/cm}^2\cdot\text{sec}$ となる。この線束を用いて ^{60}Co の飽和量を計算すると $\sim 90\text{ dpm/kg}$ となり、 ^{59}Co の共鳴吸収やNiよりの生成の可能性を考慮に入れると実測値とよく一致している。これよりAllende隕石内の中性子線束は少なくとも 10^5 年にわたり一定で、大きな値を示していたと推定される。現在さらに正確なデータを得るため ^{59}Ni , ^{41}Ca , ^{55}Fe など中性子により生成する他の核種の定量を行なっている。

今後の研究の方向として、

a) Allendeの他のfragmentの中性子線束を測り原形との関係を論じる。

b) 適当な隕石モデルを仮定し内部での中性子線束を計算する。

c) Gd同位体比測定と組み合わせ、中性子照射年代を求めらる。

などが考えられる。

^{176}Lu の半減期

東大核研 ○小村 和久, 坂本 浩, 田中 重男

天然の長寿命放射能核種 ^{176}Lu は、1937年以來種々の方法で半減期測定が行われてゐる。1967年、共同研究者の一人坂本は、 γ 線の sum-coincidence 法により $(5.0 \pm 0.3) \times 10^{10}$ 年の値を報告した。この値は、現在最も確からしいとされている 3.6×10^{10} 年 (McNair 1961, Brinkman 1965) とは矛盾しており、最近 Bordin が地質学的に後者に近い値を報告したこともあつて、 ^{176}Lu の半減期の再測定を行つた。

^{176}Lu の測定線源として (1) ^{176}Lu 濃縮の酸化ルテチウム (^{176}Lu 71.6%, 803mg) 及び (2) 天然の同位体組成を持つ酸化ルテチウム (^{176}Lu 2.59%, 962mg) を用いた。 γ 線検出器として、40cc Ge(Li) 及び井戸型 NaI(Tl) 結晶を使用した。

【実験】

1. 絶対濃変率の測定法

^{176}Lu は β^- 濃変により ^{176}Hf の 6^+ 準位 (597 keV) に落ちた後、 4^+ , 2^+ 準位を経て基底状態 (0^+) に濃変する。この降 cascade に 307 keV, 202 keV, 88 keV の γ 線を放射する。(実際に内部転移による X 線を放射する。 $e_{f_1} = 5.8$, $e_{f_2} = 0.16$, $e_{f_3} = 0.05$)

この様に cascade に γ 線を放射する核の絶対濃変率 N は、任意の 1 組の γ 線を γ_1, γ_2 とし、その sum ($\gamma_1 + \gamma_2$) の π - π 面積をそれぞれ N_1, N_2, N_S とすれば、

$$N = N_1 N_2 / N_S + T \tag{eq. (1)}$$

$$\text{または } N = N_S (N_1 / N_S + 1/f_1) (N_2 / N_S + 1/f_2) \tag{eq. (2)}$$

で表わすことができる。ここで T は全 π の面積、 f_1, f_2 は γ_1 及び γ_2 の photo fraction を表わす。 T の値は N や f_i の比で一般に精度よく求めることが出来るので、eq. (1) の方が N の定量を有利である。本研究では比較的容易に (2) に N の計算も行つた。

2. Ge(Li) 測定

測定には低エネルギー用に使成された大阪府立放射線中央研究所及び神戸商船大学の ORTEC 社製 40 cc Ge(Li) 検出器を用いた。濃縮同位体試料では 40 keV に説明できない小さなピークがある以外放射能不純物は見出さなかった。一方、天然試料では 40 keV の他、 π 系列に属せらるる小さなピークも見出さる各ピークについて T に対する補正を行つた。

Ge(Li) 2 ログ出力では 307, 202, 88 keV の γ 線、Hf 及び Lu の X 線 (K_{α}, K_{β}) の各ピークその他、これらの sum peak (110, 143, 257, 264, 290, 362, 369, 375, 584, 597 keV)

が明瞭に識別された。各ローグの面積はローグの形を Gaussian と仮定し最小二乗法または手計算を行って求めた。全入ホトルの面積 T は $E_T = 0$ とする 4 チャンネルを求め、外挿により求めた。 N の計算は (1) 式を適用し、主要 γ 線である 307 keV-202 keV の組の他 307 keV-88 keV, 202 keV-88 keV の組についても行った。

3. NaI(TL) 測定

黄銅薄板でカバーした 45 cm ϕ \times 5 cm の井戸型 NaI(TL) 結晶を検出器として使用し鉛遮蔽の 20 cm 厚の鉄室内で測定した。NaI 測定の場合エネルギー分解能が低いため、88 keV γ 線や X 線と主要な 307 keV, 202 keV の γ 線との Sum peak が重なり合い、この点では N_L , N_S 等の定量は極めて困難である。この為 88 keV γ 線と X 線を適量の物質で吸収させ 307, 202 keV の γ 線及び 509 keV の Sum peak のみを出果しだけ正確に測定できる様試みた。種々の吸収材を用いて γ スパクトルの測定を行い、0.2 mm の Ta と 0.2 mm の Mg を重ねて使用することにより良好な結果を得た。

γ 線スパクトルを解析する為、Sum spectrum を合成するプログラムを作成し計算機による適合を行った。202 keV 及び 307 keV γ 線の定数関数は ^{97}Ru (216 keV) 及び ^{57}Co (320 keV) の単色 γ 線の定数関数を参考にした。前述の吸収材で完全に除去できなかった X 線 (Ta の 30 keV X 線が主) と 307 keV, 202 keV γ 線との Sum peak の計算も同様に行った。これらのデータを基に各成分に分解したスパクトルから 509 keV, 307 keV, 202 keV γ 線のローグ面積を求め、 $Ge(Li)$ の場合と同様にして得た T の値から N を計算した。

eq (2) を適用するため、主要な 307 keV, 202 keV γ 線に対する photo fraction は ^{57}Co , ^{97}Ru の実験値から内・外挿により求めた。

【結果】

$Ge(Li)$ 及び NaI(TL) 検出器を用いて 2 種の線源について得た結果を表に示す。表の値は繰返し実験の加重平均 $\pm 1\sigma$ で表現してある。結果は測定器、計算式、線源の純粋性によらず極めてよく一致している。純度として $(3.79 \pm 0.03) \times 10^{10}$ 年の値を ^{176}Lu の半減期として報告する。

測定器(式)	^{176}Lu 濃縮試料	天然試料
$Ge(Li)$, eq(1)	3.784 ± 0.033 ^{10⁹年}	3.793 ± 0.030 ^{10⁹年}
$NaI(TL)$ eq(1)	3.796 ± 0.012	3.785 ± 0.025
eq(2)	3.793 ± 0.032	3.770 ± 0.050

全平均
 $(3.79 \pm 0.03) \times 10^{10}$ 年
 $\pm 3\sigma$ と 1 σ

鉄の陽子照射により生じた⁵³Mnの生成断面積 I
(中性子放射化分析による)

1 A 5

古川 路明 (名古屋大), 志津里 公子 (万有製薬)

1. 目的 ⁵³Mn (T_{1/2} = 3.7 × 10⁶ 年) は宇宙科学の研究のために重要な核種の1つであって、隕石、月試料の中に検出されている一方では、極地の氷の中における検出が試みられている。これらの天然試料の中の測定値を解析して、宇宙線長期強度変化、宇宙塵の地球上への入射速度など宇宙科学的に重要な知見を得ることができると期待される。そのためには⁵³Mnの生成核反応断面積の値が必要であるが、測定値は非常に少ない。特に月試料や宇宙塵の中の⁵³Mnの生成に対して重要な入射エネルギー50 MeV以下のデータは全くないようである。また宇宙線の照射によって⁵³Mnが生成する際のターゲット元素としてはFeが最も重要なので、Feを宇宙線中の主要な粒子である陽子で照射した場合について測定を試みた。(Table 1にFeから⁵³Mnが生成する主な核反応を示した。)

2. 方法 ●照射 東大核研シンクロサイクロトロン (E_p = 52 MeV), 理研サイクロトロン (E_p = 16 MeV) からの陽子ビームを用いて行なった。●ターゲット 通常は天然同位体組成の鉄の箔 (~ 7 mg/cm²) を用いたが、時には⁵⁴Feおよび⁵⁶Feの酸化物をアルミ箔上に固定したものを用いてTable 1に示した各々の反応に対する断面積を求めた。●中性子照射前の化学分離 ⁵⁶Coをγ線スペクトロメトリーによって定量した後、ターゲットを酸に溶解し、9N塩酸酸性に調整した溶液を陰イオン交換樹脂のカラムに通して、マンガンを分離した。得られたマンガン試料の中に存在する⁵⁴Mn (T_{1/2} = 303 日) は1^{3/4}"φ × 2" 井戸型NaIシンチレーション・カウンターで測定した。●⁵³Mnの中性子放射化分析 ⁵³Mnの生成量は0.1 dpm程度と推定され、しかも10² ~ 10⁵位まで多量の⁵⁴Mnが生成しているために、直接放射能測定を行なって⁵³Mnを定量することは不可能である。この困難を避けるために⁵³Mn (n, γ) ⁵⁴Mn反応を利用した放射化分

Table 1 Nuclear Reactions for the Production of ⁵³Mn

Reaction	Abundance (%)	Q-Value (MeV)
⁵⁴ Fe(p, pn) ⁵³ Fe	5.84	-13.62
⁵⁴ Fe(p, 2p) ⁵³ Mn		-8.85
⁵⁶ Fe(p, α) ⁵³ Mn	91.68	-1.06
⁵⁶ Fe(p, 2p2n) ⁵³ Mn		-29.31
⁵⁷ Fe(p, αn) ⁵³ Mn	2.17	-8.70
⁵⁸ Fe(p, α2n) ⁵³ Mn	0.31	-18.73

析法¹⁾を適用した。上記のマンガン試料を高純度アルミ箔上に乾固したものを鋳, マンガン, ^{53}Mn の標準試料とともにJRR-2垂直孔で1サイクルの中性子照射を行なった。照射した試料を酸に溶解し, イオン交換分離法によってマンガンを精製し, 生成した ^{54}Mn の放射能を測定した。この照射条件のもとでの ^{54}Mn の生成量をTable 2に示した。この結果から明らかのように鋳およびマンガンからは, それぞれ $^{54}\text{Fe}(n, p)$ および $^{55}\text{Mn}(n, 2n)$ の核反応によってかなり多量の ^{54}Mn が生成し, 著しい妨害が起る。適当な方法によって試料中に存在するFe, Mnを定量して, それらから生ずる ^{54}Mn の量を定め, かつ元來試料中に存在した ^{53}Mn について考慮すれば, ^{53}Mn の定量が可能である。

3. 結果 放射能分析によって得られた ^{53}Mn の原子数を用いて断面積が計算できる。Table 3に現在までに得られている $^{56}\text{Fe}(p, \alpha)^{53}\text{Mn}$ 反応の測定値を示した。この値を $^{54,57}\text{Fe}(p, \alpha)^{21}$, $^{58,60}\text{Ni}(p, \alpha)$ の各反応の断面積の値と比較することによって, ^{53}Mn の半減期として 3.7×10^6 年³⁾が適当であることが判った。現在他の反応についても測定を継続中である。

文 献

- 1) M. Imamura, H. Matsuda, K. Horie, M. Honda, *Earth Planet. Sci. Letters* 6 165 (1969)
- 2) 志津里公子, 古川路明, 第15回放射化学討論会(1971.10 京都)
- 3) M. Honda, M. Imamura, *Phys. Rev. C* 4 1182 (1971)

Table 2 Production of ^{54}Mn by the Neutron Irradiation

Sample	Quantity	^{54}Mn (dpm)
Fe Reference	24.30 mg	4.13×10^5
Mn Reference	90.90 mg	1.32×10^5
^{53}Mn Standard	0.0515 dpm	4.24×10^2
^{56}Fe - 1 Target		6.69×10^2
(Total Neutron 2.0×10^{19} n/cm ²)		

Table 3 Cross Sections for the Reaction $^{56}\text{Fe}(p, \alpha)^{53}\text{Mn}$

Sample	E_p (MeV)	σ (mb)
(Enriched Isotope)		
^{56}Fe - 1	14.2 - 14.4	36.0 ± 2.0
^{56}Fe - 3	12.0 - 12.2	24.4 ± 1.8
^{56}Fe - 4	11.0 - 11.3	22.4 ± 1.8
(Natural Target)		
Fe - 2	15.4 - 15.6	37.0 ± 5.2
Fe - 7	13.7 - 14.1	25.4 ± 5.0

鉄の陽子照射により生じた⁵³Mnの生成断面積 II
(質量分析による)

源生 孔亮、武内 節子、西泉 邦彦、本田 雅健

(東大物性研)

古川 路明 (名大理)

1. 目的 30 MeVp 以上では⁵⁶Fe(p, α)より⁵⁶Fe(p, 2p2n)⁵³Mnが優勢となつてゆき断面積も10² mbと推定される。従つて生成量から考えた場合には現在の中性子放射法による感度10⁻³ dpm以上⁵³Mnを得ることは容易である。しかし同時に⁵⁶Fe(p, 2p2n)⁵⁴Mn等によつて⁵³Mnと同程度の⁵⁴Mn原子(T_{1/2}=303d)も生成する。放射法は試料中に放射能比として⁵⁴Mn/⁵³Mnが10⁴以上の⁵⁴Mnが含まれている場合には適用し難い。一方、質量分析法では直接⁵³Mnと⁵⁴Mnの原子数比を測定するため、⁵⁵Mnが微量であれば、⁵⁴Mnの共存下で⁵³Mnを測定することが可能である。質量分析法の問題点は不純物による妨害と感度にあるが、最近Mnの精製法の改良とシリカゲル法を組合わせて0.1 μg程度のMn試料中10⁻³以下の存在度の同位体を測定することができるようになった。更に今回ホールス計数方式の適用により10⁻¹⁸ amp程度の微弱イオン流の測定精度の向上をはかった。その結果各10¹¹ atomの⁵³Mn(0.1 dpm)及び⁵⁴Mnの測定が可能となった。(8)

2. 方法 ・照射 東大核研シンクロサイクロトロン(E_p=52 MeV)からの陽子ビームを用い、2.5 × 10⁶ 陽子の照射を行った。(1972年2月)。 ・7-ゲット 純鉄Puron(Mn 3 ppm)を用い、やや厚い板を4枚スタックとした。 ・⁵⁴Mnの直接測定 3" × 3" NaI及び100 ccのGe(Li)検出器により⁵⁴Mnの放射能測定を行い、σ(⁵⁴Mn)を求めると同時に、質量分析法で得られる⁵³Mn/⁵⁴Mnの基準値と

Table 1. Cross Section for the Reaction Fe(p, x) ⁵³Mn

Target	Thickness (mg/cm ²)	E _p (MeV)	⁵⁴ Mn* (dpm) x10 ⁷	⁵⁴ Mn / ⁵⁵ Mn #		⁵³ Mn / ⁵⁵ Mn		σ(⁵³) σ(⁵⁴)
				(atom/atom) x10 ⁻⁴		(atom/atom) x10 ⁻⁴		
P - 1	480	51-47	1.77	4.5±0.4	8.3±0.5	1.3 ±0.1		
P - 2	747	47-40	3.42	7.1±0.2	6.1±0.2	0.60±0.03		
P - 3	802	39-31	2.44	6.1±0.2	2.8±0.2	0.35±0.04		
P - 4	708	28-18	0.06	-	5.1±0.2	-		

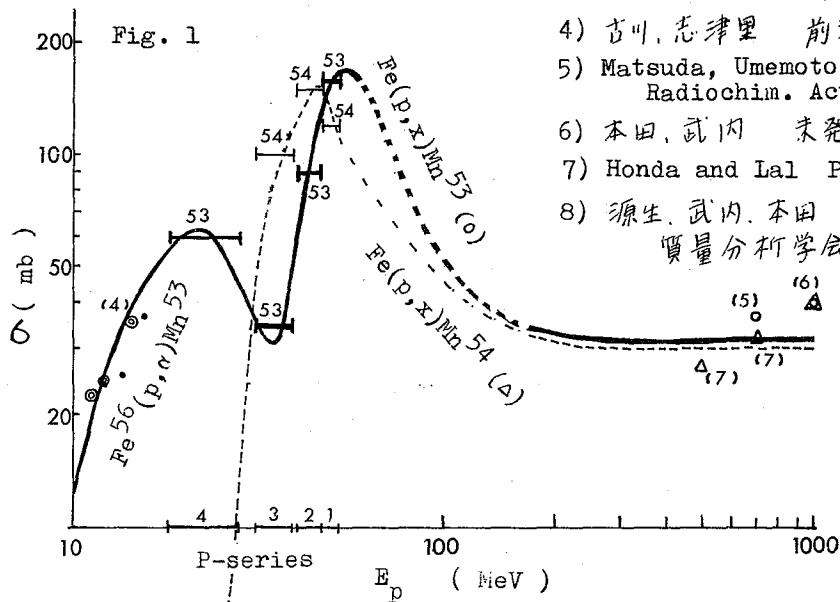
* July 7, '72

July 15 - Aug. 5, '72

した。P-4は ^{56}Co の分離後測定を行った。化学処理 エーテル抽出(Fe除去)陰イオン交換(Fe, Cr) TTA抽出(Fe, Cr) 過塩素酸処理(Cr) 水処理(K, Ca)の方法によりMnの無担体分離精製を行った。塩化物形のMn 0.1 μg をシリカゲルを担体として質量分析試料とした。質量分析 二次電子増倍管Cu-BeO 17段(利得 2×10^6)を用い、得られたパルス立ち上がり時間3nsの増幅器で100倍に増幅し、500MHzのカウンターで計数した。増幅器出力部で、パルス波立ち上がり50ns中500ns、パルス波高分布極大値150mVのポアソン分布のパルスが得られた。増幅器系の雑音9mV r.m.s.との弁別レベルを50mVに設定した。測定時のB.G. 0.2 cps, ^{55}Mn の計数率5000~20000 cps, ^{53}Mn 及び ^{54}Mn 1~20 cpsでの測定を行った。 ^{55}Mn の放射化分析 立大原研中央実験室で3時間照射した。 ^{56}Mn (845 KeV)と ^{54}Mn (835 KeV)を直接比較した。P-4についてこの値を原子比 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ の基準値とした。 ^{53}Mn の核反応断面積 P-1~3については質量分析により $^{53}\text{Mn}/^{54}\text{Mn}$ を直接求め、 ^{54}Mn の放射能測定より求めた $\sigma(^{54}\text{Mn})$ の値を基準値として $\sigma(^{53}\text{Mn})$ を算出した。P-4については別に質量分析法による希釈分析法も検討中である。

3. 結果 (Table I, Fig 1) P-4, P-3については略々 ^{58}Ni (p,d), ^{58}Ni (p,2p2n)等の反応から予測された値が得られた。P-1, P-2については予測をかぎり上まわる結果が得られた。今後50~100 MeV 近辺の実測値が必要であると指摘できる。なお730 MeVでは $\sigma(^{54})/\sigma(^{53}) \sim 1$ で30 mb程度の値が得られており⁽⁵⁾, 又 thick targetでは1 GeVで $\sigma(^{54})/\sigma(^{53}) = 1.0 \pm 0.1$ が求められて⁽⁶⁾いる。

文献 (1,2,3,)は前報(I)参照



- 4) 古川, 志津里 前報(I)
- 5) Matsuda, Umemoto and Honda
Radiochim. Acta. 15, 51 (1971)
- 6) 本田, 武内 未発表 (1971)
- 7) Honda and Lal Phys. Rev. 118, 1618 (1960)
- 8) 源生, 武内, 本田
質量分析学会 (1972, 仙台)

隕石鉱物中のトラック長の測定とその解析

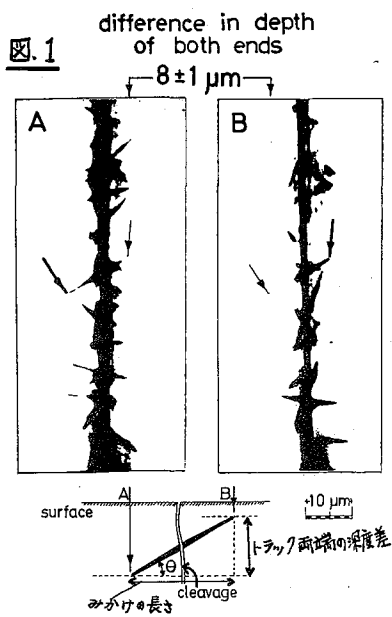
金沢大・理 中西 孝

緒言 Lalらはある種の隕石鉱物中のエッチされた残留トラックの長さを測定して、超重元素のフィッション・トラックに帰属できるものが存在することを報告した。そのうちのNorton County隕石について、東大・物性研の本田教授により研究の機会を与えられたので、その輝石を分離して、(i)TINCLE(Track in the Cleavage)法、銀めっき法により、天然のトラックのエッチされた全長を測定し追試を行なった。また、(ii)アニールしたNorton Countyの輝石結晶の割れ目にウラン、あるいは²⁴¹Amを注入、熱中性子照射によりフィッション・トラックを人工的に作り、その長さについてもTINCLE法で検討し、天然トラックの長さと比較するとともに、(iii)2つの相補核分裂片それぞれのトラック長の測定から、核分裂片のエネルギー分布、質量分布を測定するこの可能性もさぐった。

実験 隕石試料の中から1mm以上の大きさの結晶をピンセットでヒリ出し、CHBr₃、CH₂I₂による重液分離で比重2.9~3.3の輝石を集め実験に用いた。この一部を薄片にして顕微鏡観察し、頑火輝石と同定した。エポキシ樹脂にうめ込んだ結晶を研磨し平滑な結晶面を得、沸とうする60% NaOH溶液(~160°C)でトラックをエッチする。エッチング後トラックに銀めっきをして観測した。一方、頑火輝石の一部を500°Cで300分間アニールし、エポキシ樹脂にうめ込み、研磨後、天然ウラン、あるいは²⁴¹Am溶液に浸して結晶の割れ目にウラン、²⁴¹Amをしみ込ませ、乾燥後、熱中性子照射、エッチング、銀めっきし、顕微鏡で観測した。

また、アニリングのみ行なったもの、アニリング後、中性子照射したものについても同様の手法で、アニリングによるトラック消失の確認、結晶中のウランの誘導核分裂のフィッション・トラックによるウラン濃度測定も試みた。

トラック長の測定は、図1に示すような顕微鏡写真、あるいは接眼移動測微計で求めたトラックのみかけの長さ l と、トラック両端の焦点深度差 Δz のAはトラックの左端(太矢印)、Bは右端に焦点を合わせた物)に屈折率の



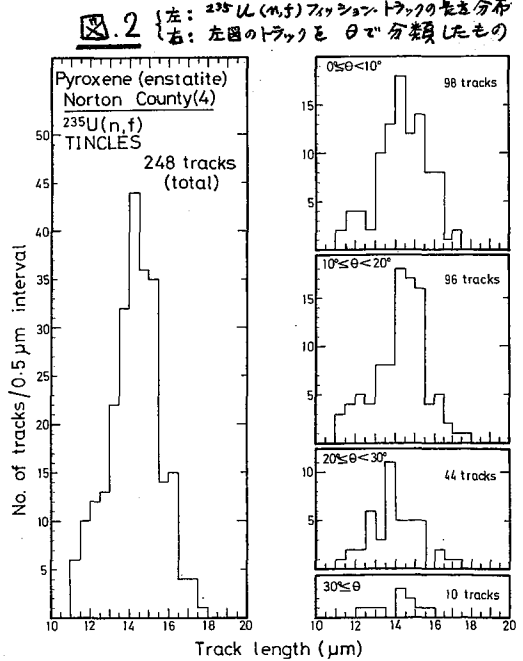
補正(頑火輝石の場合は1.66)をして求めた実際の長さから実際のトラック長を求めた。

結果 頑火輝石は、60%、約160°CのNaOH溶液による約60分のエッチングで研磨面のトラックがみえはじめ、約120分のエッチングによりトラック末端までエッチされ、これ以上のエッチングではトラックが太くなる。結晶内部のTINCLEのエッチングには180~240分を要する。エッチされたトラックは銀めっきによりコントラストが増し、トラック長の測定が容易である。

研磨面で観測された天然トラックの密度は、結晶ごとに差があり、 $(0.2 \sim 3) \times 10^6$ tracks/cm²であった。また、500°Cで300分間アニールした結晶では、180分間エッチングしても、小つうに観測されるようなトラックは現出せず、ただ時々、30μm以上の長さの、一定の方向を向いたdislocationによるものと考えられるトラックがみられた。天然のトラックの長さを測定する際には、この種のトラックは測定から除外した。アニール後、中性子照射した結晶中のトラックから、ウラン濃度は、 \leq ppbと推定された。このウラン濃度と、トラック保持開始~現在 $\approx 4.5 \times 10^9$ 年という仮定から、²³⁸Uの自発核分裂起源のトラックの密度は 10^7 tracks/cm²以下と計算された。

TINCLE法による天然トラックの長さについては、まだ、測定を完了したトラックの数は少ないが、20μm程度のものが数個見つかった。人工的に作ったTINCLEによるウランのフィッション・トラックの長さ(2つの核分裂片の和)の分布の一例を図2に示すが、20μmのものは観測されない。さらに、観測面に対するトラックの角度θ(図1)によるトラック長さ分布(図2,右)をみると、 $20^\circ \leq \theta$ では、トラック長がやや短かめに測定される傾向がある。 $30^\circ \leq \theta$ のトラックは、その周辺に観測を妨害するようなものが何もみられないときのみ測定ができる。なお、 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ のトラック長の測定誤差は $\theta < 30^\circ$ では最大±1μmを見積ればよい。

図1に示すよりもcleavageの中がせまく、2つの相補核分裂片の起点が1μm以下の誤差でわかるとき、それ以外の核分裂片の長さが1μm以下の測定誤差で求まる。目下、この方法で²³⁵U(n,f)、²⁴¹Am(n,f)の核分裂片の飛程の分布、2つの相補核分裂片の飛程の比なども測定しているが、核化学的議論ができるだけの充分な数のeventを、まだ観測していない。



新潟大理 ○池田 哲夫 中原 弘道 外林 武
 京大原子炉 橋本 哲夫

〔緒言〕 我々は熱中性子照射によって誘発される²²⁶Raの核分裂現象を固体飛跡検出器(SSTD)を用いて調べるために、その手始めとしてポリカーボネイトのBulk etching rateとTrack etching rateを時間、温度、エッチング溶液の濃度を変化させ種々の条件で測定し、トラックの長さを測定する際にどのような因子が最も影響をあたえるかを検討した。さらに文献に報告されているTrack Pairの検出方法のうちどの方法がPairの長さの測定に最適かを検討し、必要な改良を加えた。それらの結果から得られた最適条件で天然ウランの中性子核分裂のTrackの長さの分布を測定し、文献に報告されている結果と比較してみた。

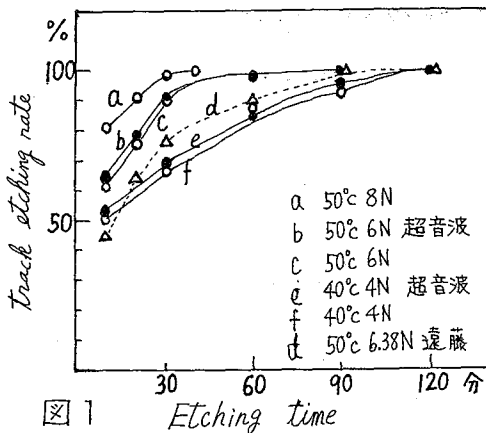


図 1

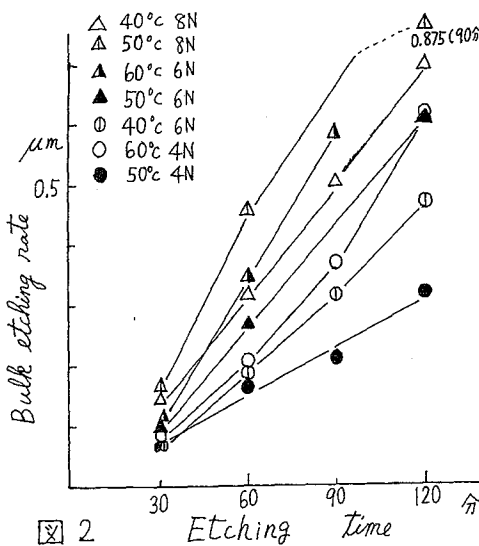


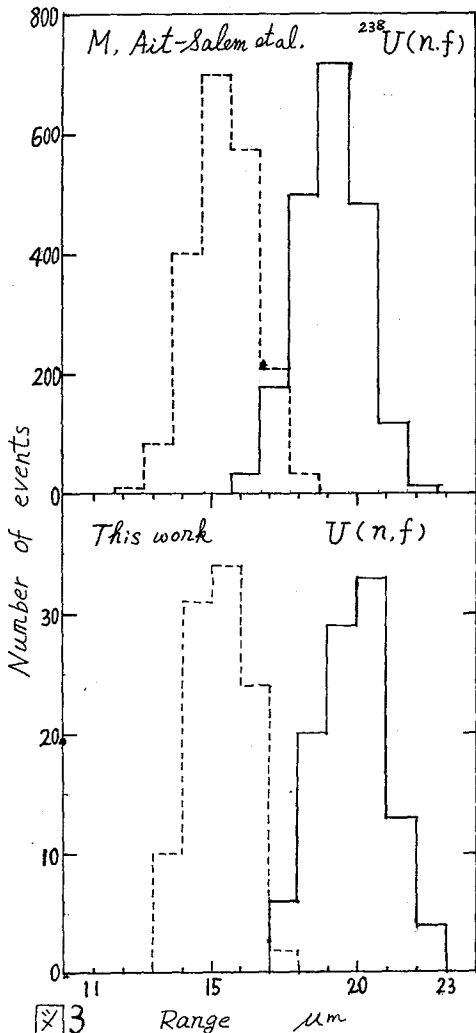
図 2

に文献に報告されているTrack Pairの検出方法のうちどの方法がPairの長さの測定に最適かを検討し、必要な改良を加えた。それらの結果から得られた最適条件で天然ウランの中性子核分裂のTrackの長さの分布を測定し、文献に報告されている結果と比較してみた。

〔実験〕 サンドイッチ法では2枚のはくを通常エッチングのため解体するため、顕微鏡下でTrack Pairを再現する操作がむずかしいので、我々はこの点に改良を加えた。まずサンドイッチにしたポリカーボネイト(テイジンパンライト)の3方をビニール用接着剤で接着し、照射後これを照射中と同じ状態でエッチングする。2枚のはくの間をエッチング溶液を完全に浸透させるために超音波をかけた。普通サンドイッチの状態でもエッチングしたときには、サンドイッチを解体した場合とエッチング状態が異なるのでこの相違を超音波エッチングによってなくすることができると検討した。すなわち1枚のはくで超音波をかけた場合とかけない場合でTrack etching rateを測定し、さらにサンドイッチの状態でも超音波を

かけた場合について測定した。超音波発生器(60W)の上に対流式恒温槽をおき、その中にNaOH溶液のはいたビーカーを入れた。この場合温度制御は±0.25℃である。NaOH濃度を4N~8N, 温度を40℃~60℃に変えて、時間の関数としてTrackの長さの変化をPhase Contrastをつけた顕微鏡で測定した。このときの倍率は1000倍で水平距離は接眼移動測微計で測定した。焦点深度は0.44μm, 水平距離と深さの測定精度はそれぞれ±0.2μmと±0.5μmである。改良したサンドイッチ法を用いて天然ウランの中性子核分裂の実験を次のように行なった。天然硝酸ウラニル溶液を適量ポリカーボネイト上で風乾させ、サンドイッチをつくり京大原子炉のPn-3(Rcd=6.2)で1分間照射した。照射後6N-NaOH50%溶液を用い超音波をかけて

60minエッチングした。



[結果] 図1と図2はおのおの種々の条件で行なったTrack etching rateとBulk etching rateの結果である。図1に遠藤¹⁾の行なった値をあわせて示す。これらの値は数回行なって得た値の平均値である。図3は天然ウランの中性子核分裂片のトラックの長さの分布である。約100対のトラックを測定して平均の長さは $\bar{R}_n = 14.80\mu\text{m}$ と $\bar{R}_c = 20\mu\text{m}$ であった。比較のためAIT-SALEM等²⁾の結果も示す。

[考察] 図3の結果にはBulkのエッチングに対して補正を加えてある。(上記エッチング条件において $0.27\mu\text{m}$)このBulk etchingの影響とトラック長の深さの測定がり、はくの面に対し $0.2 < \tan\theta < 1$ の角度をなすトラックのみ採用した。AIT-SALEM等はBulk etchingに対する補正についてはふれていない。おそらくこのことが図3に示したヒストグラムのピークの位置のずれの原因であろう。なお詳細な考察は討論会の時に行いたい。

参考文献

- 1) 遠藤有賛; 応用物理学会講演集, Vol.5 (1971)
- 2) M. Ait-Salem et al; Nucl. Instr. Meth. 60, 45 (1968)

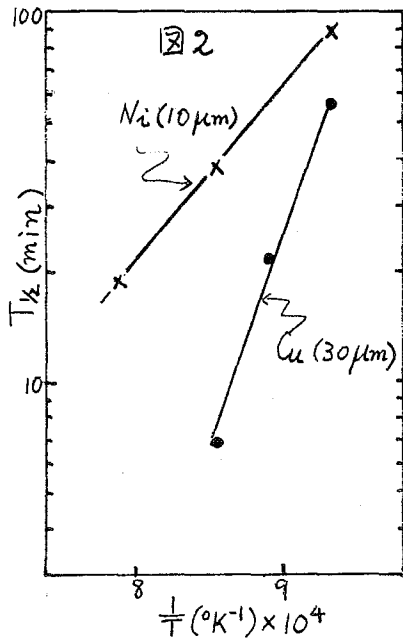
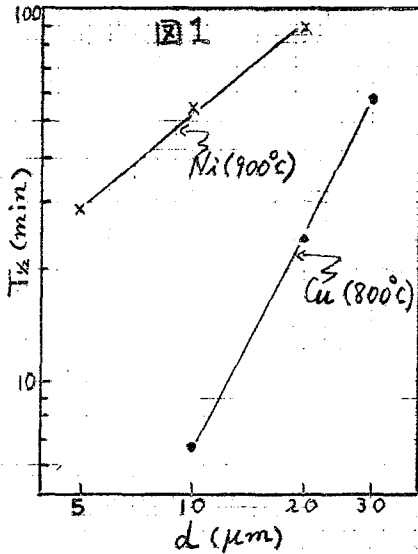
オンライン同位体分離器用ターゲットからの放射性亜鉛の蒸発速度

阪大理 久米三四郎

はじめに 我が国のISOL(オンライン同位体分離器)1号機は、近く、原子核研究所で、テスト実験に入る予定である。その対象として、蒸発型のターゲットによる、短寿命の亜鉛放射性同位体の分離が計画されている。生成反応としては、 $N + {}^3\text{He}$ 、あるいは、 $\text{Cu} + \text{P}$ 反応を利用する。昨年の放射化学討論会報告したように、ニッケルターゲットからの亜鉛の蒸発速度は予想外に遅く、ターゲットの温度を融点附近まであげても、遷延時間は数分にも達した。ところが、もう一つのターゲット系、銅ターゲットについて蒸発速度を測定したところ、ニッケルの場合と全く対照的な結果が得られ、異なった反応機作で、より速く蒸発するという事実を確かめた。今回は、銅ターゲットについての実験結果、それをニッケルターゲットとの比較、および、ISOLのイオン源でのテスト実験との比較などについて報告する。

実験方法 対象の放射性同位体として、 ${}^{63}\text{Cu}(\alpha, 2n)$ 反応で生成する ${}^{63}\text{Zn}$ (38 min) を利用した。ターゲットとしては、10, 20 および 30 μm の厚さの圧延銅箔を用い、箔中での生成放射能分布を均一にするために、円形箔の平坦部分を狙い、阪大サイクロトロンからの 14 MeV 重陽子ビームで照射した。照射ターゲット箔を2枚し、1枚は標準試料とし、他の1枚を蒸発実験の試料とした。ステンレスのポートに入れた照射試料を、電気炉中に置かれた石英製の燃焼管の中央に挿入し、 $1 \sim 2 \times 10^{-6}$ Torr の真空に保ちつゝ、所定の温度にまで加熱。一定時間、その温度に保った後、急速に炉の温度を下げて試料をとり出し、 ${}^{63}\text{Zn}$ の消滅ガンマ線を測定して、標準試料の計数率との比較から、ターゲット中の ${}^{63}\text{Zn}$ の残留率を決定した。はじめに放射能が均一分布している箔からの蒸発で、箔中での拡散過程が律速段階である場合には、箔中の放射能の残留率は、近似的に、 $\frac{1}{2} \exp(-\lambda t)$ であらわされる。ここで λ は蒸発時間、 λ は蒸発過程の速度恒数で、 $\pi D / d^2$ であらわされる。ただし、 D および d は、それぞれ、拡散恒数および箔の厚みである。この式を用いて、放射能の残留率から、 λ あるいはそれに対応した半減期 $T_{1/2}$ を算出した。

実験結果 まず、上述の仮定、すなわち、律速段階が拡散過程であるかどうかを検証するために、ターゲットの厚みと $T_{1/2}$ との間の関係をしらべた。その結果は図1に示すように、 $T_{1/2}$ は厚み d の2乗に比例しており、拡散過程が律速であることを示している。ついで、拡散過程の活性化エネルギーを求め、



800~900°Cの範囲で、 $T_{1/2}$ の温度変化をしらべた。その結果、図2に示す直線が得られ、それから、活性化エネルギーとして50 Kcal・mol⁻¹の値が、また、拡散恒数の温度によらない項 D_0 の値として、0.3 cm²・sec⁻¹が、それぞれ決定された。これらの値は、銅の自己拡散過程の対応する量の文献値と、ほぼ一致している。

考察 上述のように、銅ターゲットからの蒸発では、箔中の拡散過程が律速段階であることが明らかになったが、それは、すでに報告したニッケルターゲットの場合と著るしい差を示している。すなわち、図1に示してあるように、ニッケルの場合には、 $T_{1/2}$ は d^2 でなく d に比例しており、律速段階が表面における遅い反応であることを示している。また、 $T_{1/2}$ の温度変化も銅の場合より小であり(図2)、活性化エネルギーとして、11 Kcal・mol⁻¹という低い値が得られている。ニッケルの場合の律速過程は、おそらく、表面における酸化物の形成と関係があると予想されるが、活性化エネルギーが低いのに、速度が違いことの理由は明らかでない。

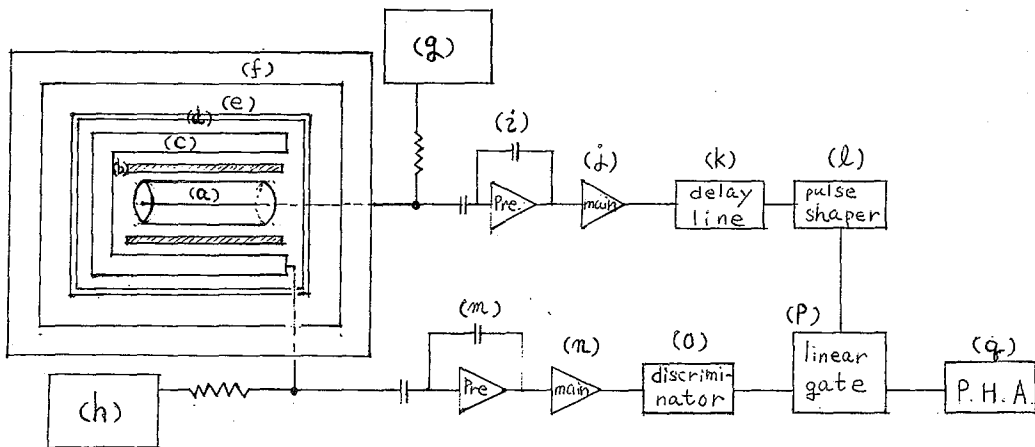
図2の直線を外挿すると、ニッケルの場合、10 μmのターゲットを、融点近くの1400°C附近まで加熱しても、 $T_{1/2}$ は2 min程度にしかならないが、銅の場合には、1000°Cでの $T_{1/2}$ の値は、30 μmのターゲットで1.5 min、10 μmでは10 secにまで減少させることができる。現在、上記の諸結果と、ISOLのイオン源に置いた照射ターゲットからの捕集実験とを比較する作業が進行中である。

東大理。高橋 宏。馬淵 久夫。汝口 博

宇宙物質中の Electron Capture (EC) 同位体を研究する為、低レベルX線の測定装置を製作した。本装置を製作するにあたって払われた最大の努力は、いかにして自然計数を減らすかという点である。その為には使用する材料に注意を払い、遮蔽を厳重にし、ノイズを極力少なくするよう電気回路及びカウンターの構造に工夫を凝らした。

1. 装置の概略

装置全体の Block Diagram を下図に示す。(a) は X 線検出用の円筒形ガスフロー比例計数管で、肉厚 5mm、内径 100mm、長さ 500mm の無酸素銅円筒でできており、心線には直径約 0.1mm のタングステン線を用いて陽極としている。心線を支える絶縁体はテフロンで、漏れ電流を防ぐ為充分な表面距離をとっている。エネルギー較正の為円筒の中央にアルミマイラーで蓋をした直径 10mm の穴が空けてある。測定試料は、肉厚 1mm、外径 100mm、長さ 100mm の無酸素銅円筒で作った試料環の内側に塗布し、その試料管を計数管内に挿入する。その際、心線を切断しなくて済むように、試料管は \Rightarrow の半円筒に切断してある。心線の両端は End Effect を防止する為両端 10cm ずつ注射針で被ってあるため、計数管の有効試料面積は約 940 cm^2 である。試料面積をかぎり大きくしてあるのは、研究対象として予定している試料は隕石などの宇宙物質中の EC 同位体のうち比放射能及びエネルギーが低く、しかも一般にかぎり大量の試料が得られ易い ^{41}Ca , ^{59}Ni , ^{55}Fe etc. を



考慮しているからである。(b)は直径の異なる二つのアクリル樹脂円筒で製作した水銀容器で、中には化学的に精製したのを三回蒸溜した水銀が詰まてあり、水銀層の厚さは7.5mmである。(c)は宇宙線遮蔽用のいわゆる同軸円筒型 multiwire GM 計数管である。直径の異なる二つのアクリル樹脂円筒でできており、外側の円筒の内面、内側の円筒の外側に銀粉塗料(SILCOAT)を塗布し陰極としてある。陽極は、29本のタンガステン線が二つの円筒の隙間に等間隔に張らされている。円筒形GM計数管の後方端は箱型のGM計数管で蓋をしてあり、水平方向の宇宙線を遮蔽できるようにになっている。箱型GM計数管の内面に銀粉塗料を塗布したアクリル樹脂製である。

以上の検出器系は、(d)1cm厚無酸素銅、(e)12cm厚鉛、(f)10cm厚鉛で囲っており、更にこの測定系全体は、千葉県鋸山にある東大原子核研究所の微弱放射能測定孔に設置してある。尚、上記遮蔽用の鉄は、戦艦陸奥に使用されていた鉄材である。

(g)(h)は高圧電源で、大阪電機 MODEL. HT-108 及び ORTEC MODEL 446 である。高圧電源の一次電源には stabilizer を通した安定化電源を使用している。

(i)~(p)は総て自作のもので、(q)は TMC MODEL 102 GAMMASCOPE である。

2. 装置の特性

比例計数管に関して、プラト-曲線、エネルギー校正曲線、エネルギーによる分解能と検出効率の変化、計数管内部の各位置における検出効率の一連の計数管特性を標準線源を用いて測定したが、総て正常であった。用いた標準線源は ^{49}V (4.5 keV), ^{54}Mn (5.4 keV), ^{55}Fe (5.9 keV), ^{65}Zn (8.0 keV) である。アンチコインシデンス用GM計数管のプラト-の長さは100Vから1350Vまで約250Vあり、傾斜は約10%/100V程度である。

3. 自然計数

種々の条件下、例えば遮蔽の外、遮蔽の内、アンチコインシデンスを使用した場合、しない場合、微弱放射能測定孔の内及び外、などで比例計数管の自然計数を測定した。その結果、前述した総ての遮蔽を施し、アンチコインシデンスを作動させ、微弱放射能測定孔の内での測定した場合に最も低い自然計数が得られ、その値は、1 keV (4 keV ~ 5 keV) 当り 1.0cpm であった。低レベルカウンターの性能は S^2/B (B : 自然計数率, S : 試料計数率) がよい目安とされているが、本装置の性能は、この S^2/B に関して言えば世界的レベルのものである。

尚、近年X線天文学の分野で、パルスの rise time を選別することにより自然計数を減少させる方法が採られているが、本装置にもその方法を適用すれば更に自然計数が下がることが期待されるので、現在そのための回路を製作中である。

原研 ○梅沢弘一, 市川進一, 鈴木敏夫,
岡下 宏, 夏目晴夫.

緒言 軽水動力炉には、一般に低濃縮ウラン酸化物燃料あるいはウラン・プルトニウム混合酸化物燃料が用いられている。燃料は当然長期間にわたり高中性子束で照射されるので、 ^{235}U あるいは ^{239}Pu などの中性子逐次捕獲反応の結果、かなりの超プルトニウム元素が生成する。すなわち、無核化学的観測に於ては、現在大量入手可能な最重元素を長期間・高中性子照射したものである使用済核燃料は、超プルトニウム元素の重要な資源にほかならない。Overbeck¹⁾ は年間 25000 MWD/T の燃料 500 トンを処理するとして、 ^{243}Am 20 kg、 ^{244}Cm 4 kg が副生産され、またこの燃料が循環されるならばそれぞれ 110 kg および 40 kg にもなると指摘している。他方、核燃料中に生成するアメリカシウム、セシウムなどの各核種の生成比は、照射中性子束あるいは照射期間などによって異なるので、その燃料の照射履歴については燃焼度のよい尺度となることが期待される。また動力炉がより高出力密度を目指せば、燃料中の超プルトニウム元素の相対濃度も高くなり、これらの核種の核分裂の寄与も増大すると予想されるので、核燃料中の超プルトニウム元素の生成量の実測は炉物理的見地からも有用な知見となる。従着者は原研動力試験炉 JPDR-I の使用済燃料の燃焼度測定にさいし、燃料中に生成した超プルトニウム元素の放射化学分析を試みたので、その結果を報告する。

実験 試料は、昭和 38 年 10 月から 44 年 9 月まで JPDR-I 炉心に装荷され、3000-5000 MWD/T 断続的に燃焼したのち約 3 年間冷却された燃料要素より採取した。試料のウランは UO_2 約 7 g、核分裂生成物の放射能は約 1 Ci であった。試料は濃硝酸に溶解し、溶液の適当量 E として塩酸で希釈し、9M 塩酸-0.1M 硝酸の液組成に調整して陰イオン交換樹脂柱を通した。通過液は蒸発乾固し、希塩酸溶液として陽イオン交換樹脂柱に流した。このカラムから、1M 塩酸および 0.5M シュウ酸でセシウムなどを溶離し去った後、pH 4.2 の 0.25M クエン酸アンモニウム溶液で希土類元素をまとめて溶離した。この分離操作の詳細は別に報告したとおりである。²⁾ この分離過程では、超プルトニウム元素は三価の原子価状態で、希土類元素と同じ挙動をするので、この希土類元素 E、pH 3.64 の 0.5M 2-メチル乳酸アンモニウム溶液を溶離液とした陽イオン交換クロマトグラフィで個別分離し、流出液の α および β 放射能を測定した。分離された三価アクチノイド元素は 2M 4-オキシアニリンアンモニウム溶液を用いた陰イオン交換法³⁾ によって希土類元素と分離し、Si 検出器により α -スペクトルを測定した。

結果 図1にみられるように希土類元素の分離にさいし、Pmと相前後して二種のα放射性元素が検出された。濃度位置からCmとAmであることが期待されるが、まさしく後から濃度されるべきピークは ^{241}Am であることがαおよびγスペクトル測定によって確認された。前に濃度されるピーク部分のαスペクトルを図2に示す。検出されたα線エネルギーは ^{242}Cm と ^{244}Cm ならびに混入した ^{241}Am の各α線によく対応している。燃焼率0.54%のものについて定量した値を、PuおよびUの値と共に表にまとめて示す。未だ定量分析を怠らなっていないので、 ^{241}Am 以外のアメリカウム核種は、当然

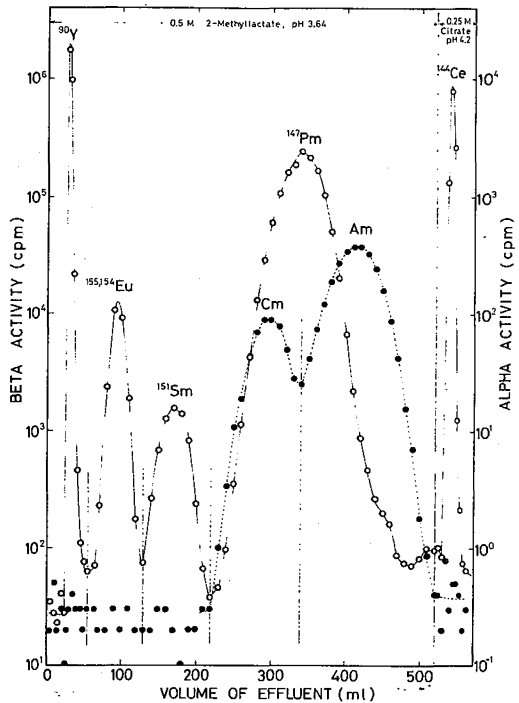


図1. 希土類元素分離の濃度曲線

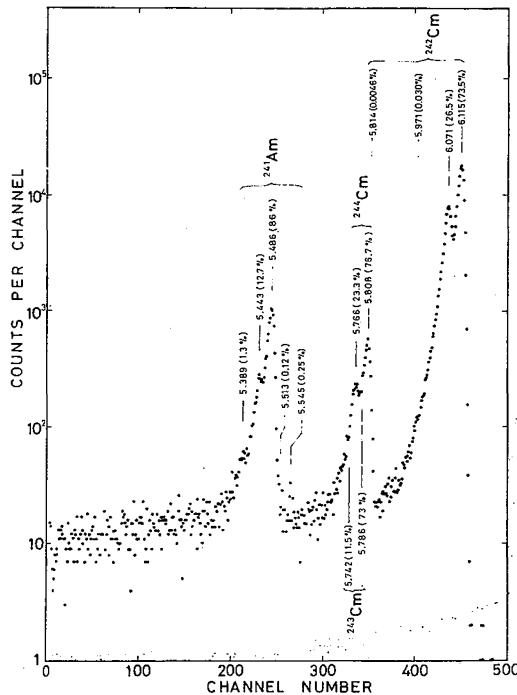


図2. Cm部分のαスペクトル

生成している筈であるが測定できていない。しかし ^{243}Cm に関しては、 ^{244}Cm のほぼ2倍程度の半減期であるので、 ^{244}Cm と同原子数生成しているならば約 $1/2$ のα放射能が検出されるべきである。図2の結果からわかるように、 ^{243}Cm の主なα線に相当するピークは認められない。したがって、 ^{243}Cm の生成量は、多くても ^{244}Cm の $1/10$ 程度であることはいないと云える。

Am, 0.54%	原子数
U	1.564×10^{22}
^{238}Pu	2.1×10^{16}
^{239}Pu	1.98×10^{19}
^{240}Pu	2.3×10^{18}
^{241}Pu	4.3×10^{17}
^{242}Pu	2.7×10^{16}
^{241}Am	2.6×10^{17}
^{242}Cm	3.9×10^{13}
^{244}Cm	5.1×10^{13}

1) W. Overback, CONF-670542-1(67); 2) H. Natsume 他, 日本原子学会投稿中; 3) K. Naito, UCRL-8748(59)

アンチモンターゲットの α , ^3He 照射による放射性ヨウ素
の生成について

○ 江沢 修* 油井 多丸** 村上 悠紀雄*
* 都立大学理学部 ** 日本原子力研究所 (R I S)

〔目的〕最近ヨウ素のR Iの中で医学的に注目されている ^{123}I をつくる条件を
求める目的をもって、アンチモンターゲットに α , ^3He 照射をこころみた。 ^{123}I は
従来広く用いられている ^{131}I にくらべて全身被曝線量は95%減り、159 keVの γ 線を
放出し半減期13.2時間で測定しきわめて都合がよい。しかし同時に生成する恐れ
がある ^{124}I (半減期4.15 d, EC 74%, β^+ 26%)と ^{125}I (半減期60.2 d, EC)の生
成はできるだけ小さくしなければならぬ。 α 反応、 ^3He 反応について若干の研究
はあるが、種々の核反応生成物についての幼起曲線その他製造の目的にはデー
タが不十分であり、しかも同一研究者による両反応についての総合的な研究がな
されていぬ。

〔実験〕アンチモンを電着法により35 μ の銅板に平均して22 mg/cm²に電着し
ることができた。電着後これを(1:1)HNO₃に溶解してアルミ箔(10 μ)で包み
約10枚をスタックにして照射に用いた。

アンチモンの α , ^3He 照射で生成する反応のQ値については下表の如くである。

	反応	生成核種	Q値(MeV)	反応	生成核種	Q値(MeV)
^{121}Sb	α, n	^{124}I	-7.89	$^3\text{He}, n$	^{123}I	+5.29
	$2n$	^{123}I	-15.30	$2n$	^{122}I	-2.48
	$3n$	^{122}I	-25.14	$3n$	^{121}I	-12.91
^{123}Sb	α, n	^{126}I	-6.97	$^3\text{He}, n$	^{125}I	+6.50
	$2n$	^{125}I	-14.08	$2n$	^{124}I	-3.18
	$3n$	^{124}I	-23.66	$3n$	^{123}I	-10.48

これを考慮して、理研サイクロトロンにより α , ^3He 照射を最高39 MeV、ビーム電
流0.5~1 μA 、照射時間15~25分で行なった。

照射後、アルミ箔を3NHClで溶かしSbターゲットを濃硝酸で溶かして50 mlに
うすめて、蒸留法によりヨウ素を分離した。すなわちヒドロキシルアミンを加え
てI₂としてNa₂SO₃溶液で捕集した。蒸留時間は20分で、キャリアフリーでは平
均して76%、キャリア添加では平均91%の収率であった。

かくして、フォイルごとに分離したヨウ素試料は10 mlをバイアルビンに入れ
測定した。崩壊特性よりみて、 ^{123}I 159 keV、 ^{124}I 605 keVを測定することにして、
Ge(Li)半導体1024チャンネル波高分析器につけて行なった。計数効率曲線は

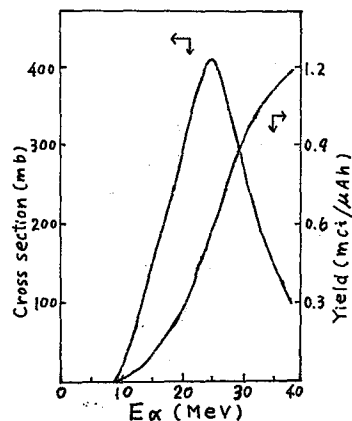
IAEA検定線標準線源 (^{57}Co , ^{203}Hg , ^{22}Na , ^{137}Cs , ^{54}Mn) を用い、測定条件が同一になるようにして行ない、エネルギーと放射エネルギーとはよく直線にのることが示された。したがって、これより生成核種の μCi 量を求めた。 ^{125}I については 27keV の K X線をはかるため Be 窓をつけた $\text{NaI}(\text{Tl})$ 結晶 ($33\text{mm} \times 1\text{mm}$) とマルチチャンネル波高分析器を用いて行なった。

これらの結果よりビーム電流その他のデータにもとづき核反応断面積を求めた。また入射粒子のエネルギーについては、 ^3He 粒子の飛程 47Ag と 57La 中のそれ (A. C. Demildt, UCR L-10647, 1, (1963)) から内そうし、また α 粒子のそれは α の値から換算した。それらから「飛程とエネルギー関係曲線」とつくり入射エネルギーを決定した。

【結果と考察】 ^{125}I 生成する初起曲線の一例を右に示したが、またこれより *thick-target yield curve* を求めた。 ^{124}I をできるだけ少なくする照射条件としては 25MeV の α 照射がよく、かくして ^{124}I を 0.63% におさえて、 ^{123}I を $189\ \mu\text{Ci}/\mu\text{A}$ 丸得られることがわかった。またこのときの $^{125}\text{I}/^{123}\text{I}$ 比は 0.68% だった。以上の如く実用となる条件を決めることができた。

^3He 照射についてはまだ定まっていないが、いままでに得られた結果よりみると ^{123}I の核反応断面積の最高値は 30MeV 付近で 340mb であり、また ^{124}I のそれは 20MeV 付近で 46mb であった。したがって、 30MeV の ^3He 照射による ^{123}I は $170\ \mu\text{Ci}/\mu\text{A}$ で、 ^{124}I は $1.6\ \mu\text{Ci}/\mu\text{A}$ の収率であり、このときの $^{124}\text{I}/^{123}\text{I}$ 比の値は 0.9% であった。

これら結果の ^{125}I 生成について α 反応、 ^3He 反応と対比して述べたい。



核分裂キセロンの、親核種からの迅速分離法 および ^{135m}Xe の生成分岐比と半減期

(原研) 福田健, 大森俊造

〔緒言〕 充分脱ガス処理したアルミナ粒, マグネシア粒等のセラミック粒は, 不活性雰囲気中で無担体の核分裂ヨウ素を高温(500~1000℃)においてよく捕着し, この捕着(あるいは離脱)の活性化エネルギーは非常に大きいことが判っている¹⁾。我々は この捕着されたヨウ素が壊変して生成するキセロンは, 常温以下の温度でほぼ完全に離脱することを見出した。我々はこの現象を利用して, ^{135}I から生成する ^{135m}Xe および ^{135}Xe を生成直後に捕集し, ^{135m}Xe の生成分岐比と半減期を測定した。

1) 矢島, 福田, 策, 半田, 昭和41年日本原子力学会年報(F-14)

〔実験-1〕 キセロンの離脱挙動

JRR-2気送管で照射した U_3O_8 粉末(1日冷却)を精製ヘリウム気流中で900℃で10分間加熱し拡散して出てくる ^{133}I を600℃に保持したアルミナ(またはマグネシア)粒に捕着させる。約1時間保持後, 温度を液体窒素温度に下げ, この状態で約10日間保持して ^{133}I を ^{133}Xe に壊変させる。ついで温度を上昇(時間に対して指数函数的に)させて離脱してくる ^{133}Xe を活性炭トラップで捕集し ^{133}Xe の離脱挙動を調べた。結果をFig. 1に示す。アルミナ粒, マグネシア粒いずれの場合も, ^{133}Xe の離脱は常温以下でほぼ終了し, ^{133}Xe は表面で物理吸着されていたことが推測される。このことは当初600℃で ^{133}I が捕着される機構は表面における化学吸着であり, ^{133}I はマトリックス中には拡散してはいないことを示す。したがって, 核分裂ヨウ素を高温で捕着したアルミナ(またはマグネシア)粒をヘリウム気流中で, ヨウ素の離脱の起る温度範囲でできるだけ高温に保っておけば, ヨウ素が壊変して生成するキセロンは極めて短い時間で離脱し, ヘリウム気流によって分離され, その収率もほとんど1であり, 迅速分離法として考えたものであることが判った。

〔実験-2〕 ^{135m}Xe の生成分岐比と半減期

まず上述の方法にもとづき ^{135}I から生成する ^{135m}Xe および ^{135}Xe を分離した。この場合, 照射後約6時間冷却した U_3O_8 粉末を精製ヘリウム気流中で10分間, 900℃に加熱して出てくる ^{135}I を, 600℃に保持したアルミナ粒(またはマグネシア粒)に捕着させた。捕着後もこの温度に保ち, 生成離脱してヘリウム気流中に出た ^{135m}Xe と ^{135}Xe を活性炭トラップでサンプリングした。離脱後トラップまでの到達時間は数秒である。トラップ中の ^{135m}Xe と ^{135}Xe は, 約35cc Ge(Li) 半導体検出器(^{137}Cs の662 KeVピークの半値幅: 6 KeV)で追跡測定した。

生成分岐比を求めするには、 ^{135m}Xe と ^{135}Xe を同時に定量すればよいが、この方法では測定器のγ線エネルギーについての計数効率比の誤差、γ線放出率の誤差が入ってくる。そこでこれらの誤差をさけるため、本実験では ^{135}Xe の Growth Curve から生成分岐比を最少二乗法を用いて計算した。結果は、表1と表2に示す。この算出には、 ^{135m}Xe の半減期の値に精度が必要であるので、別々には ^{135m}Xe の半減期を測定した。結果を表3と表4に示す。 ^{135m}Xe の半減期は今までの報告と大差ない。生成分岐比の今までの報告は0.10~0.30とばらついており、これは従来の方法では生成ゼロタイムの正確な推定がうまくいかなかったことも一因と思われる。本実験ではこの点の改善と、半導体検出器の使用により精度ある測定が可能となった。

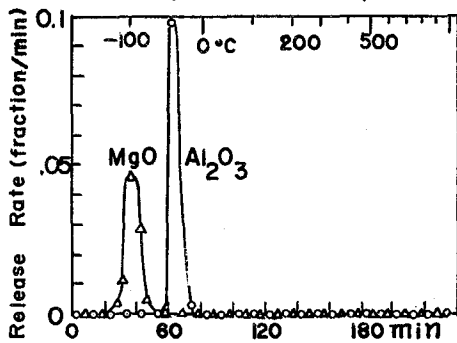


表1図 ^{135}Xe の離脱挙動

表1 ^{135m}Xe 生成分岐比

1)	0.146 ± 0.01
2)	0.148 ± 0.01
3)	0.156 ± 0.01
平均	0.15 ± 0.01

表2 ^{135m}Xe 半減期(min)

1)	15.31 ± 0.05
2)	15.28 ± 0.06
3)	15.25 ± 0.08
平均	15.29 ± 0.05

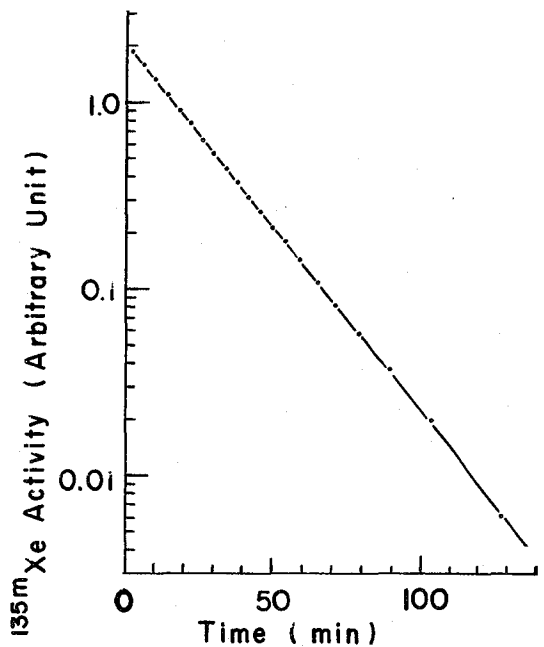


表3図 ^{135m}Xe の decay 測定例

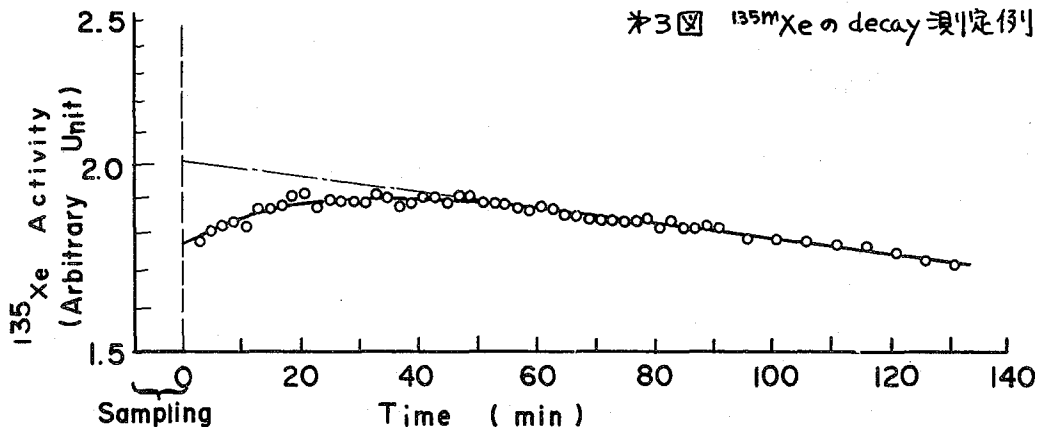


表2図 ^{135}Xe の growth Curve 例

^{233}U , ^{235}U 熱中性子核分裂における ^{131}Te

2 A 2

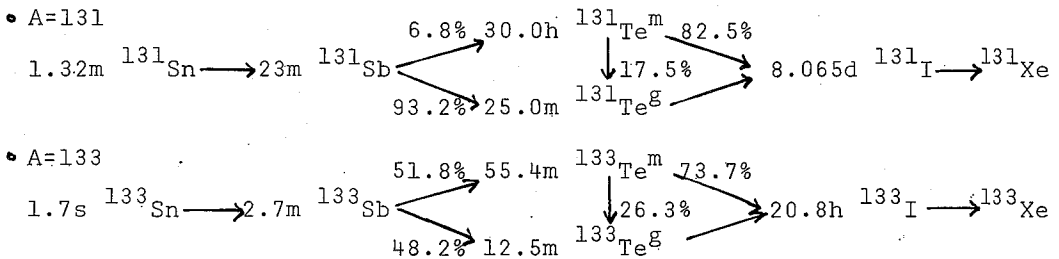
^{133}Te の核異性体生成断面積

(京大京研) 西朋太 藤原一郎 今西信嗣
(新潟大理) 中原弘道 (勲然) 岡本弘信

序論 原子核分裂に伴ない生じた核分裂片は、中性子放出、ベータ崩壊、ガンマ遷移を経て安定な状態になる。このうちとくにベータ崩壊前の核分裂片のガンマ遷移を調べるとは、①核分裂片初期状態のスピン値の推定およびシンチオン時の状態を知るうえで、②また核分裂片初期状態が高スピン値を帯びると予想されることから、高スピン状態からの中性子とγ線放出の割合を知るうえで興味あるものといえる。今回行なった実験は核異性体生成断面積を求め、それから核分裂片初期状態のスピン値を求めようとする実験である。本報告では、まず ^{233}U , ^{235}U 熱中性子核分裂で生じた $^{131}\text{Te}^m$, $^{133}\text{Te}^m$ の核異性体生成断面積およびその比について報告する。

実験 質量数131および133の鎖列はオ1図に示すとおりである。この場合

Fig. 1. Genetic relationships.



Teは直接核分裂で生ずるもののほか先行核のベータ崩壊の流れにおもろがある。この流れへの補正を小さくするため、短時間照射、迅速化学分離を行なった。 ^{233}U (濃縮度100%, 100μg) あるいは ^{235}U (90%, 100μg) の照射は、京大京子加Pn-3 ($\phi_{th} = 2.34 \times 10^{13}$, カドミル5.9) で0.5~1分行なった。照射後直ちに、Te⁶⁺, Sb, Sn, Sr 担体を加え、3M HCl 溶液とした。Teの分離は、この液を加熱し、SnCl₂を加え金属に還元し、これをHNO₃に溶解、3M HCl からSO₂による金属への還元で精製した。SbはNaBH₄でSbH₃ガスとし、6M HCl-Br₂ 溶液に捕集し、Sb₂S₃とした。SnはBr₂でSn⁺⁺とし、I⁻でSbをSb³⁺として、3M NH₄SCN 溶液からイソプロピルエーテルでSnを抽出し、有機相から溶媒を蒸発除去してSnS₂にした。分離時間は2~6分の間数点を2で行なった。分離後直ちに24ccあるいは40cc Ge(Li) 固体検出器—1024 ch AD Cでγ線の崩壊を観測した。SnおよびSbはTeへの流れを計

の補正を行なうため、 ^{92}Sr は核分裂全数を知らるために行なった。それぞれ核種の崩壊観測に使用した γ 線を表1に示す。 $^{131}, ^{133}\text{Te}$ 崩壊 γ 線の崩壊当りの γ 線数は、化学分離したTeからの $^{131}, ^{133}\text{I}$ の成長前線をもとにして求めた。化学分離したSbからの $\text{Te}^{m,g}$ の成長前線から $^{131}\text{Sb}, ^{133}\text{Sb}$ の $\text{Te}^{m,g}$ の崩壊比を求めた。

Table 1. γ rays used in analysis of data.

Nuclide	Nuclide γ energy[keV] (intensity/decay)
^{131}Sn	^{131}Sb 932.8+943.6(0.778), ^{131}I 364(0.824)
^{131}Sb	^{131}Sb 932.8+943.6(0.778)
^{131}Te	$^{131}\text{Te}^m$ 149.8(0.212), $^{131}\text{Te}^g$ 149.8(0.874)
^{133}Sb	$^{133}\text{Te}^m$ 912.6(0.756), $^{133}\text{Te}^g$ 312.0(0.737), ^{133}I 529.4(0.893)
^{133}Te	$^{133}\text{Te}^m$ 912.6(0.756), $^{133}\text{Te}^g$ 312.0(0.737), ^{133}I 529.4(0.893)

結果 表2に $^{235}\text{U}, ^{235}\text{U}$ 熱中性子核分裂における ^{131}Sn および ^{133}Sb の崩壊連鎖収率および $^{131}\text{Sb}, ^{131}\text{Te}^{m,g}$ および $^{133}\text{Te}^{m,g}$ の独立収率を示す。独立収率はそれぞれ先行核のベータ崩壊による流れに対して補正して求めたものである。核異性体生成断面積比 $^{131}\text{Te}^m(\frac{11}{2}-)/^{131}\text{Te}^g(\frac{3}{2}+)$ および $^{133}\text{Te}^m(\frac{11}{2}-)/^{133}\text{Te}^g(\frac{3}{2}+)$ は表2にあげたとおりで、同時に行なった $^{130}\text{Te}(n, \gamma)^{131}\text{Te}$ 中性子捕獲反応の場合の値 $(\sigma_m/\sigma_g)_{n, \gamma} = 0.046$ に較べ非常に大きく、核分裂片の初期状態が高いスピン値を持つことを示している。具体的なスピン値の決定は目下行なっている。

Table 2. Indep. or cum.(*) yield [%] and isomeric c.s. ratio

	^{92}Sr	Sn	Sb	$\text{Te}^m(\frac{11}{2}-)$	$\text{Te}^g(\frac{3}{2}+)$	Te	m/g
^{235}U -131 chain	6.0	0.87*	1.34	0.13	0.056	0.19	2.2
(chain)		± 0.098	± 0.11	± 0.013			
^{235}U -133 chain			2.88*	2.56	1.63	4.18	1.6
			± 0.28	± 0.46	± 0.39		± 0.46
^{233}U -131 chain	6.6	0.60*	1.34	0.47	0.42	0.89	1.1
(chain)		± 0.071	± 0.15	± 0.12	± 0.12		± 0.43
^{233}U -133 chain			0.97*	2.18	0.68	2.86	3.2
			± 0.12	± 0.52	± 0.16		± 1.0

重イオン核反応による $^{156}\text{Er} \rightarrow ^{156}\text{Ho} \rightarrow ^{156}\text{Dy}$
 および $^{157}\text{Er} \rightarrow ^{157}\text{Ho} \rightarrow ^{157}\text{Dy}$ の壊変過程と核
 構造の研究

○ (京大原子炉) 岩田志郎
 (日本原研) 田村 務

(Yale Univ.) R. Needham, J. O. Rasmussen

$^{156}_{67}\text{Ho}$, $^{157}_{67}\text{Ho}$, $^{156}_{66}\text{Dy}$, $^{158}_{66}\text{Dy}$ はそれぞれ中性子数が 89, 90, 91 と球形核領域から変形核領域へ移り変わる位置にある核で、それらの壊変過程と核構造の関係を研究することは興味深いことであるにもかかわらず、これらの核種の製造が従来の加速器では困難であったため、殆んど研究されていない状態である。これらの核種を製造するには ^{156}Dy (0.057%) または、 ^{158}Dy (0.10%) の p , d , ^3He , α 反応または適当なターゲット核の重イオン核反応を用いるほかはない。筆者らは米国 Yale 大学の重イオン線形加速器を用いて、 ^{149}Sm (^{12}C , $3n$) および ^{149}Sm (^{12}C , $4n$) 反応により ^{156}Er および ^{157}Er を製造し、それらの壊変過程を調べるとともに、壊変生成物である ^{156}Ho および ^{157}Ho を化学分離してその壊変過程をも調べ、その結果を、 ^{149}Sm (^{11}B , $4n$), ^{149}Sm (^{11}B , $3n$), ^{149}Sm (^{10}B , $3n$) 反応等で生成した ^{156}Ho および ^{157}Ho の壊変結果と比較することにより、それぞれの壊変様式を確認した。

1. 実験の方法

ターゲット物質としては ORNL 製濃縮同位体を含む $^{149}\text{Sm}_2\text{O}_3$ および $^{149}\text{Sm}_2\text{O}_3$ (濃縮度ともに 95% 以上) を用い、それらの数 mg を厚さ約 4 mg/cm^2 のアルミ箔に包み、同じ厚さのアルミ箔数枚を通して 10 MeV/nucleon の重イオン (ビーム強度 $10\sim 20\ \mu\text{A}$) のエネルギーをそれぞれの反応に必要なエネルギーに落して照射した。照射後のターゲットは直ちに 0.5 N HCl に落とし、HDEHP (di-2-ethylhexyl hydrogen phosphate) - トルエン (50%) で Sm , ^{241}Am , ^{18}F 等を水相に抽出除去し、溶媒相から 6 N HCl で Er , Ho , Dy の Radioactivity を抽出した後、 α -isoxyl-酪酸を溶剤として陽イオン交換分離によりそれぞれの相互分離をして、 40 cc Ge(Li) 検出器による γ 線の波高分析ならびに、二次元波高分析器と PDP-8 の組合せによる Ge-Ge 同時計数法により、それぞれの核種の γ 線のエネルギー、強度、半減期、Cascade Relation を調べた。

2. 結果

^{156}Er の壊変については実験例が少なく、1966年に Soviet の Zh. T. Zhelev らが Ta の 660 MeV proton による Spallation Product の中から Chromatographic Extraction による分離を試みたが、結局発見することができなかったという報告と、その同じ論文の中にフランスのグループが半減期 15 分の ^{156}Er の存在を認めたといい、Preliminary Communication を中 15 回 Annual Conference on Nuclear Spectroscopy in Minsk (Jan. 1969) に報告したと記載されている例だ

けである。筆者らは照射直後のターゲットから 0.5 NHCl-HD EHP で 5m および ^{24}Na , ^{18}F を除いた (分離時間 ~ 5分) 溶媒相につき 40 cc Ge(Li)-4096 Ch. PHA で γ 線の Decay-Growth Relation を調べた結果、 ^{156}Er の壊変に相応する γ 線は認められなかったが、 ^{156}Ho の壊変に相応する数本の γ 線の生成曲線から、 ^{156}Er の半減期として 15 ± 3 分という結果を得た。

^{157}Er については、その半減期は既に幾つかの研究から約 24 分という値が得られているが、その Decay Scheme については全く知られていない。筆者らは γ 線スペクトルから ^{157}Er の壊変に相応する幾つかの γ 線のエネルギーおよび強度を求めることができた。

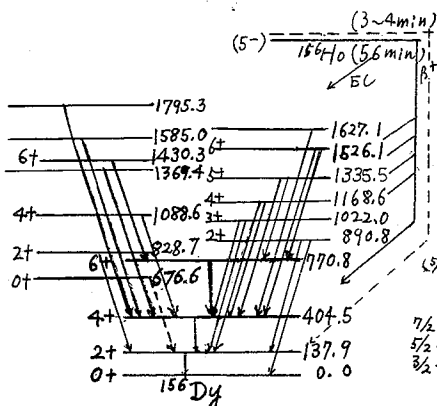
^{156}Ho については米国、ソ連、フランスのグループにより、Magnetic Spectrometer による Conversion Electron, NaI(Tl) 検出器による γ 線スペクトルの測定は 2, 3 があるが、Ge(Li) 検出器による測定ならびに Coincidence 測定と Data は存在していない。筆者らは 40 cc Ge 検出器および二次元同時計数法により才 1 図のような Decay Scheme を得た。

^{157}Ho についてもその半減期は既に測定されているが Decay Scheme は殆んど知られていない。筆者らは ^{156}Ho の壊変の場合と同様の手段により才 2 図のような結果を得た。

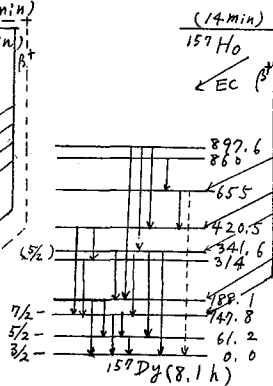
3. 核構造の議論

^{156}Dy は中性子数が 90 で、変形核領域の入口に位置する偶々核であって、原子核の集団モデルから回転レベルの存在が予想されるが、1963年に森永とGugelot²⁾ が $^{156}\text{Dy}(\alpha, n)$ 反応の In Beam Spectroscopy により、138, 266, 366 keV の γ 線を認め、これが ^{156}Dy の基底回転帯の $2+(138\text{keV})$, $4+(404\text{keV})$, $6+(770\text{keV})$ からの Cascade γ 線であることに報告した。その後、ソ連ならびにフランスのグループが $^{156}\text{Dy}(p, n)^{156}\text{Ho}$ の d 変からもう一本の γ 線 (685 keV) を見つけた。筆者らはさらに多くの γ 線を認め、基底回転帯以外に β および γ 振動回転帯その他の特殊なレベルを発見した。これらのレベルの核構造との関係を議論する。

(才 1 図)



(才 2 図)



筆者らはさらに多くの γ 線を認め、基底回転帯以外に β および γ 振動回転帯その他の特殊なレベルを発見した。これらのレベルの核構造との関係を議論する。

- 1) Zh. T. Zhelov et al., Soviet J. of Nucl. Phys. 2(66)
- 2) H. Morinaga & P. C. Gugelot, Nucl. Phys. 46 ('63) 210

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)反応断面積に関しては(n, p), (n, α) 反応と同じように、従来から系統的な研究がなされて来ている。Systematics の因子としてはA, N, (N-2), (N-2)/Aなどが用いられており、同中性子体間では(N-2)の値の増加と共に断面積が増加する傾向(Csikai-Peto trend)¹⁾、Csikai-Peto trend よりさらに複雑な現象²⁾、閉殻付近での断面積の減少³⁾、などが知られている。断面積の系統的な検討を行うためには、信頼できる実験データが必要である。

そこで従来の実験方法を再検討し、実験条件をそろえて再実験を行い、断面積の絶対値、実験誤差に関してより信頼できるデータを用いて、neutron shell effect, pairing effect, asymmetry dependence などについて検討した。反応断面積は核種として $68 \leq A \leq 104$ の質量領域のものを用いた。

結果と考察

1) 中性子数依存性 この質量領域では閉殻は中性子魔術数50だけであり、shell effectが存在するとすればN=50近傍にのみ現われるものと考えられる。図1.に入射中性子エネルギー $E_n = 14.8$ MeV の値を示す。この図からは断面積値は核種によってまちまちであり、はっきりした傾向は見い出せない。むしろN=50である⁹²Mo, ⁹⁰Zrの値が減少しているが、同じN=50である⁸⁹Y, ⁸⁷Rbの値は減少していない。この4つの核種の比較で明らかになる事は小さい値が小さいほど断面積が大きい事である。これは(n, 2n)反応が14 MeV領域では、残留核の励起エネルギーが小さく(1~5 MeV)、その断面積は励起エネルギーの大きさに左右されるためである。このため反応断面積を相互に比較する場合は励起エネルギーを一定にする必要がある。そこで残留核の励起エネルギー3.0 MeVの場合の比較を行った例を示す。結果は図2.のようになった。一般的な傾向としては中性子数の増加と共にわずがではあるが増加する傾向がある。図1の $E_n = 14.8$ MeV でみられた閉殻での断面積の減少は明確ではなく、shell effectはQ値への影響のみであると思われる。残留核の励起エネルギーが比較的小さいためpairing forceによって断面積が減少することが考えられるが、図2にみられるように従来と同様に実験値からはpairing effectは見い出されなかった。

2) (N-2), (N-2)/A 依存性 同中性子体間での断面積の変化の様子はN=42, 50, では(N-2)の増加と共に断面積値は減少し、他の中性子数では全て(N-2)

の増加と共に増加する。これを図3に示す。このことはChatterjee²⁾によって指摘されているようにCsikai-Petö trend¹⁾だけではない事を示している。同位体間での比較ではRb核を除いて(N-Z)の増加と共に断面積が増加する。この増加は2倍以上になり、過剰中性子数に強く依存している事がわかる。以上のような同中性子体、同位体間での共通した断面積変化のパラメーターとして、asymmetry parameter (N-Z)/Aがしばしば用いられている。このパラメーターについて検討した結果を図4に示す。この図から中性子数がある程度過剰になると、断面積が増加することが見い出された。

図1. (n,2n)反応断面積の $E_n=14.8\text{MeV}$ における中性子数依存性

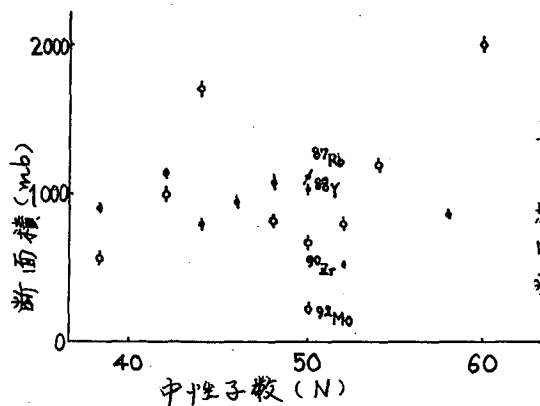


図2. (n,2n)反応断面積の $E_{ex}=3.0\text{MeV}$ における中性子数依存性

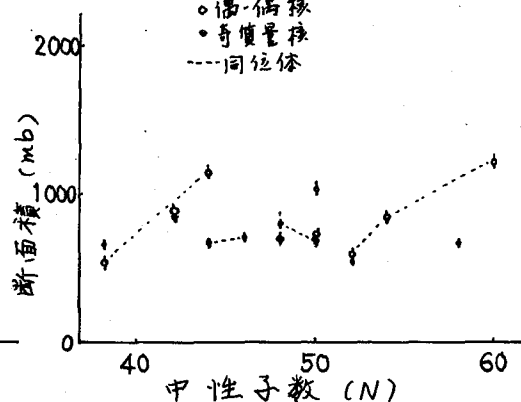


図3. (n,2n)反応断面積の $E_{ex}=6.0\text{MeV}$ における(N-Z)依存性

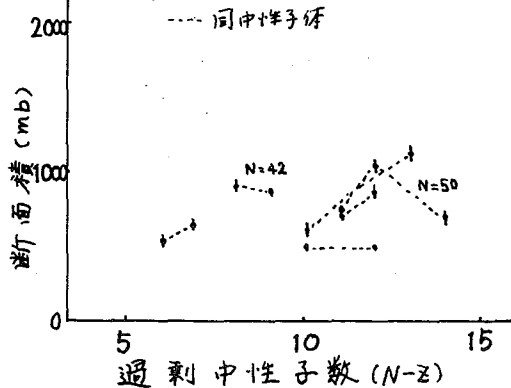
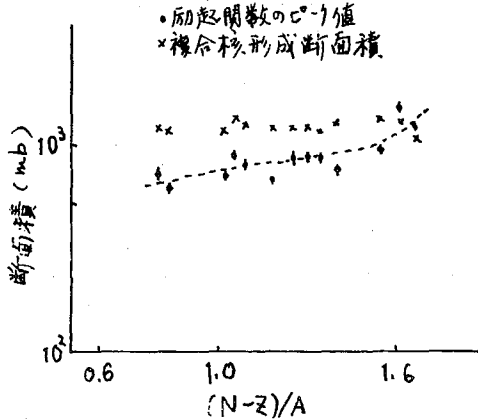


図4. (n,2n)反応断面積の(N-Z)/A依存性



文献1) J. Csikai and G. Petö, Phys. Lett., 20, 52 (1966).

2) S. Chatterjee and A. Chatterjee, Nucl. Phys., A125, 593 (1969).

3) M. Borman, Nucl. Phys., 65, 257 (1965).

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) 反応の励起関数は放射化法によって軽核から重核まで比較的豊富に実験値が得られている。しかし同じ核種の反応であっても実験者によって違いがあり、また実験値が一点のみで励起関数のパターンの得られていない反応も多い。これらの事は (n,2n) 反応についての反応機構の解析、系統的な解析などの際に大きな障害となっている。さき、演者らは放射化断面積を実験で求める際の実験方法を改良し、より精度の良い結果を得た事を報告した。¹⁾ 今回、さらに多くの核種について適用し、統計論を用いて解析を行い、断面積に影響を与えるパラメータについて検討した。

実験

中性子源はコッククロフトウォルトン型中性子発生装置を用いた。中性子のエネルギー領域は 13.4 ~ 15.6 MeV、中性子エネルギーの誤差は最大 0.17 MeV である。中性子束の測定は $^{65}\text{Cu}(n,2n)^{64}\text{Cu}$ 、 $^{63}\text{Cu}(n,2n)^{62}\text{Cu}$ 反応を用いて行った。

結果と考察

ターゲットとして中重核付近の核種を選び、(n,2n) 反応の励起関数を求めた。このうち $^{98}\text{Ru}(n,2n)^{97}\text{Ru}$ 、 $^{103}\text{Rh}(n,2n)^{102}\text{Rh}$ の反応についてはまだ報告がなく、本実験が最初のデータである。(n,2n) 反応は全て複合核過程を経由する反応であるという仮定に立って、複合核理論に基づく統計論を用いて、pairing energy (δ)、shell effect、準位密度パラメータ (a)、励起エネルギーなどの励起関数への効果について検討した。複合核形成断面積、逆反応断面積は光学模型によって計算された値を用いた (中性子については五十嵐²⁾、陽子については Lindner³⁾、 α 粒子については Huijzenga ら⁴⁾ の値)。第一段階の反応である (n,n) 反応断面積は蒸発模型によって計算を行った。(n,n) 反応断面積の計算値は a 、 δ による大きな違いはなく複合核形成断面積の 95 ~ 99% となり、複合核形成断面積の値に強く依存する事がわかった。引き続き起こる中性子放出は、逆反応断面積が一定として計算を行った。準位密度式として Ericson の式を用いた場合の結果についてその例を述べる。

$^{85}\text{Rb}(n,2n)^{84}\text{Rb}$ 反応 図 1 に実験値と共に計算結果を示す。 $\delta=0$ の場合、実験値とよく一致するが、 a はフェルミガス模型より小さい値である。 $\delta \neq 0$ の場合、励起関数の傾きは一致しないが、 a の値はフェルミガス模型に近い。

$^{92}\text{Mo}(n, 2n)^{91}\text{Mo}$ 反応 図2に示すようにこの反応は $\delta=0$ とした場合 α の値を小さくして実験値と一致させ得るが、 $\delta \neq 0$ では実験値を再現することはできない。他の核種についてのこの様な実験値との比較から、pairing energyを考慮しない方が実験値との一致は良く、閉殻付近でのshell effectは見い出されない。事がわかった。また励起エネルギーが低くなる(1~3 MeV) 実験値との一致は悪くフェルミガス模型では不適當であると思われる。

$^{104}\text{Ru}(n, 2n)^{103}\text{Ru}$ 反応 この反応は $\delta=0$ 、 $\delta \neq 0$ にかかわらず実験値は計算値より常に大きい。図3に示すようにこの反応は実験値の方が複合核形成断面積より大きく、複合核過程の反応であるとするならば光学模型自体が成り立たない事を示している。この核種は他の核種に較べて中性子が過剰であり $(N-Z)/A$ と複合核形成断面積との間に何らかの関係があると思われる。

図1 $^{85}\text{Rb}(n, 2n)^{84}\text{Rb}$ 反応の励起関数

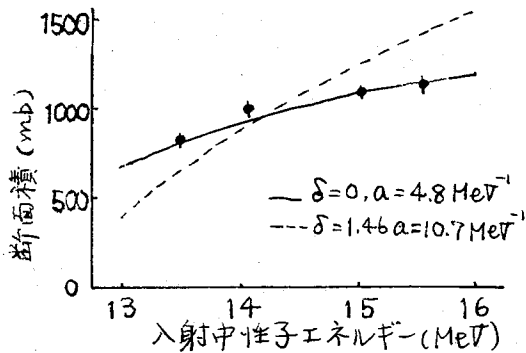


図2 $^{92}\text{Mo}(n, 2n)^{91}\text{Mo}$ 反応の励起関数

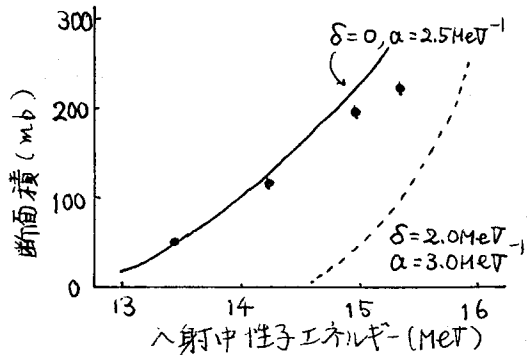
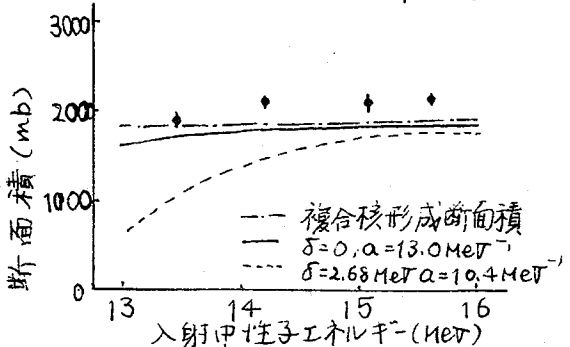


図3 $^{104}\text{Ru}(n, 2n)^{103}\text{Ru}$ 反応の励起関数



文献1) 五木、鍛冶、塩川 第15回放射化学討論会 (1971, 京都)

2) 五十嵐, JEARI memo 3368 (1969).

3) A. Lindner, Z. Phys., 171, 379 (1963).

4) J.R. Huizenga and G. Igo, Nucl. Phys., 29, 462 (1962)

電気泳動法により分離された短寿命核分裂生成物
ブロムのγ線スペクトル

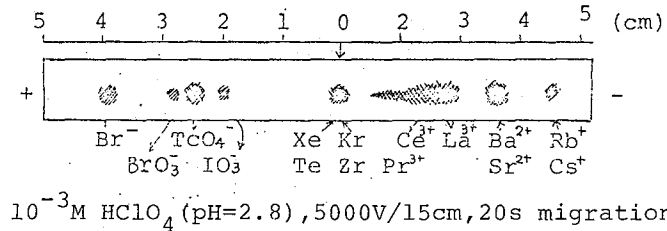
(京大原子炉) ° 玉井忠治, 松下録治, 高田実弥, 木曾義之

目的: ^{235}U の核分裂により生じた核分裂生成物中から、半減期の16sから30m程度の短寿命ブロムを高圧電気泳動法を用いて分離し、これらの短寿命核種(質量数: 88~84)から放出されるγ線のエネルギーおよびその相対強度比を求めることを目的とした。

実験: $2 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-3} \text{M}$ の硝酸ウラニル溶液 $5 \mu\text{l}$ をポリエチレン管に封入し、KU R 圧気輸送管 No.3 ($\phi_{\text{eff}}: 2.34 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$) で15~30秒間中性子照射を行なった。照射終了後ただちに、東洋ろ紙 No.50 ($1 \times 20 \text{ cm}$) の中央部に約 $0.5 \mu\text{l}$ 着点し、加電圧 $5000 \text{ V}/15 \text{ cm}$ で20秒間、核分裂生成物の電気泳動分離を行なった。この電気泳動分離の際に用いた支持電解質溶液は、 $\text{pH}=1.9$ の亜硫酸または $\text{pH}=2.8$ の過塩素酸であった。分離終了後、あらかじめX線フィルムによるオートラジオグラフィで決定されたブロム (Br^- , BrO_3^-) の泳動位置に相当するろ紙部(正極側: 2.6 cm 以上)を、速やかに切断した。切断したろ紙片を 1 mm 厚のアクリル板にはさま、照射終了約40秒後から、 30 cc Ge(Li) 半導体検出器を用いて、γ線の測定を行なった。得られたγ線のスペクトルの記録は、カートリッジ型の磁気テープで行なった。放出されたγ線のエネルギーの決定や、光電ピーク面積の *Covell* 法による算出は、OKITAC-5090Hで行ない、ブロムの半減期は、得られた光電ピーク面積の値から、最小二乗法で算出した。

結果と考察: 核分裂生成物のうちで、溶液中で陰イオンとして存在するブロム、ヨウ素等は、電気泳動分離の際に、試料の着点位置より正極側に泳動するはずである。これらのハロゲン元素について、ブロムの化学形としては Br^- , BrO_3^- が、ヨウ素としては I^- , IO_3^- , IO_4^- 等が考えられる。これら各イオン種の移動度は、ブロムについては $^{82}\text{Se}(\text{n}, \gamma)^{83}\text{Se} \xrightarrow{\beta^-} ^{83}\text{Br}$ で生成した無担体ブロムで、ヨウ素については

$^{130}\text{Te}(\text{n}, \gamma)^{131}\text{Te} \xrightarrow{\beta^-} ^{131}\text{I}$
で製造した無担体ヨウ素で、それぞれ実際に求めた。その結果、 Br^- や BrO_3^- とほぼ同程度の泳動距離をむつものに、 I^- や SeO_4^{2-} がより、核分裂生成物中



10^{-3} M HClO_4 ($\text{pH}=2.8$), $5000 \text{ V}/15 \text{ cm}$, 20 s migration

Fig.1 Separation pattern of ER by electrophoresis

から短寿命ブロムを単離する際に、これらのヨウ素やセレンの汚染が考えられる。しかし、 Br^- と同じ移動度の I^- は、 $\text{pH}=2.8$ 以下の pH では溶液中にほとんど存在していないことが、無担体ヨウ素を用いた実験で判明した。さらに Br^- と BrO_3^- との間の移動度をもつ SeO_4^{2-} については、核分裂生成物を含む硝酸ウラニル溶液では、ほとんど SeO_4^{2-} としては存在していないという結果が得られた。したがって、核分裂生成物中からブロムを単離するには、 $\text{pH}=2.8$ 以下の支持電解質を用いればよいことがわかる。

Fig. 1は、 $5 \times 10^{-3} \text{M}$ HCHO を含む 10^{-3}M 硝酸ウラニル溶液を30秒間照射したのち、20秒間電気泳動分離を行った際の核分裂生成物の相互分離図である。この分離図のうち、 Br^- , BrO_3^- の存在する位置のろ紙部を測定し、得たγ線スペクトルがFig. 2である。このFig. 2中の主な光電ピークは、 ^{88}Br , ^{87}Br - ^{86}Br , ^{85}Br 等から放出されたγ線に由来し、そのエネルギーをKeVで()内に示している。さらにこのスペクトルは、照射終了時からの経過時間44.5s, 155.2sのもの 10^2 測定で得たものであり、1140.6sのものは 10^3 測定して得たものである。その結果、短寿命ブロムから放出されたγ線のエネルギー一覧表がTable 1である。このTable 1中の ^{87}Br - ^{86}Br

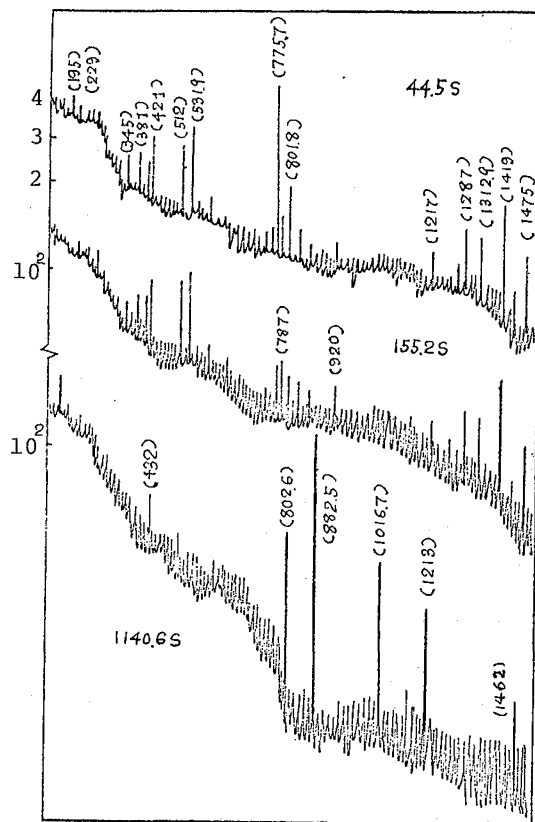


Fig. 2 Gamma-ray spectra of Br from F.P.

Table 1 Gamma-ray energies of short-lived Br

Nuclide		Gamma-ray energy (KeV)
Br-88	18s	776
Br-87	70s	532, 1217, 1313, 1419, 1475
Br-86	52s	195, 229, 345, 381, 421, 512, 1287
Br-85	2.5m	787, 920
Br-84	32m	432, 803, 883, 1017, 1213, 1462

については、共に55s近くの半減期をもつと報告されているので、どちらの核種に起因したγ線かの判定ができない。したがって、Table 1中に算出された半減期の二つのグループに、得られたγ線のエネルギーを区別して記載した。

内殻電離に伴う荷電分布の計算

阪大・工 〇成定 薫 西沢 嘉寿成 曾家 正孝
品川 睦明

ある原子が放射壊変をすると、その娘原子は、さまざまの物理、化学的效果をうける。なかんずく興味深いのは娘原子が多価イオンになることである。この現象は、次のように説明されている。たとえばK-電子捕獲によってK殻にVacancyが生じると、そのVacancyは、L殻やM殻からの遷移によって埋められる。遷移には、放射遷移と非放射遷移(Auger効果)があるが、もし後者が起ればVacancyの移動にともなってVacancyの数が増加することになる。かくて、Vacancyは、順次外殻へ移動しはから増加し、いわゆるVacancy Cascadeを形成する。また、 β 崩壊の際はElectron Shake Offによって軌道電子がはぎとられるのであるが、このため生じたVacancyがCascadeを起し、多価イオンを形成する。したがって当然のことながら放射壊変によらずとも、たとえば光電離によって内殻電子を電離してもVacancy Cascadeが生じ、多価イオンができる。

このような現象は、多価イオン、Auger電子、けい光X線等の測定によって研究されており、当研究室でもここ数年、さまざまな角度から検討を加えてきた。

今回は、コンピュータを用いて娘原子の荷電分布を計算した結果を報告する。計算にあたっては、Monte Carlo法を用いて、Vacancy Cascadeのシミュレーションを行なった。すなわち、内殻にVacancyが生じた際、そのVacancyがどのように移動し増加していくかを各ステップごとに実験的、理論的に求められている遷移確率に応じて決定し、最外殻まで同様の操作を続ける。このような試行を50,000回行なった。表1はKrの1s, 2s, 2p, 電子がそれぞれ電離された場合の荷電分布の計算例である。

我々は、すでに ^{85}Kr , ^{133}Xe の放射壊変にともなう娘原子の荷電分布を4チャンネル分光ロメーターで測定している¹⁾ので、ここには上記の手法を用いてこれら二種の荷電分布を計算した。

原子番号の比較的大きい核種の遷移確率については、不明な点が多くデータの集積が乏しいが、KrについてはCarlson等が整理した値²⁾を、Xeについては最近発表された値³⁾をそれぞれ用いた。

コンピュータは、NEAC SERIES 2200 Modelを使用した。

参考文献

- 1) K. Nishizawa, K. Narisada, H. Teramatsu and M. Shinagawa, 質量分析, 18, 1149(1970), 品川, 西沢, 寺松, 成定, 第14回放射化学討論会予稿集, 108(1970)
- 2) M. O. Krause and T. A. Carlson, Phys. Rev., 158, 18(1967)
- 3) E. J. McGuire, Phys. Rev., 5, 1043(1972)
 S. N. ElIoyari and W. N. Asaad, Phys. Rev., 5, 1048(1972)
 E. J. McGuire, Phys. Rev., 5, 1052(1972)
 P. V. Rao, M. H. Chen and B. Crasemann, Phys. Rev., 5, 997(1972)

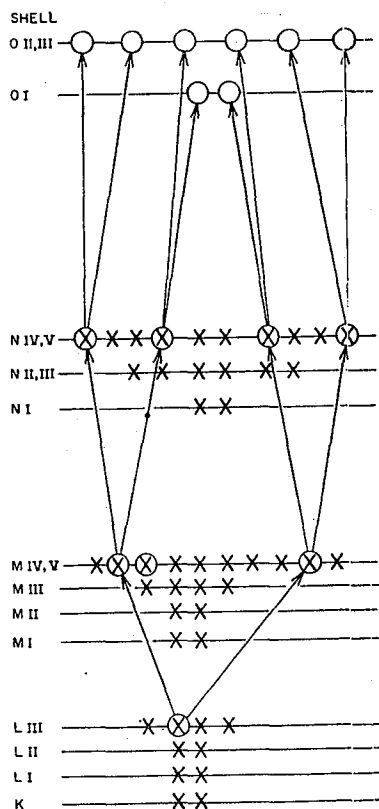


Table 1. Individual charge distributions (in percent) of krypton following creation of a 1s, 2s or 2p vacancy. (uncorrected)

charge	1s	2s	2p
1	0.7	0	0
2	0.9	0.1	0
3	4.5	0.2	3.2
4	28.6	0.6	42.5
5	17.4	4.6	27.4
6	7.1	39.3	11.2
7	6.4	11.7	7.5
8	10.0	27.1	6.0
9	4.3	4.5	1.5
10	8.6	5.5	0.8
11	1.6	4.3	
12	3.4	1.4	
13	2.7	0.7	
14	1.6		
14<	2.4		
Mean charge	6.67	7.29	5.06

CH₂TI のチャージ・スペクトロメトリー

阪大工 西沢 嘉寿成 成定 薫 品川 睦明

放射壊変にもたう分子分解の過程は種々考えられている。たとえば核原子の多価イオン生成に続く原子相互間のクーロン反撓によるとするもの、あるいは放射壊変のエネルギーが核イオンを励起状態にし、その励起エネルギーが分子の結合を切ることになるなどである。しかしながら放射壊変による分子分解のモデルは必ずしも単一にきめられるものではなく、壊変形式あるいはそのエネルギーなどによっても異なると思われる。

CH₂TI 分子がトリチウムのβ壊変によって分解してできるイオンを分析し、分子分解モデルを考えてみる。Tの崩壊による³Heの電荷はたかだか二価でクーロン反撓によって、多種のイオンに分解することは考えにくい。CH₂TIはTの崩壊によって、仮りに(CH₂He)⁺になると考えると、C-He結合のエネルギーが約0.025 eVであり、β粒子の反跳でもこの結合は切れる。さらに、Tの崩壊による軌道電子の遷移確率はMigdalによると1s→1s:0.70, 1s→2s:0.25, 1s→3s:0.013, 1s→∞:0.025であり、ほぼ2.5%のイオンは二価である。また30%近くが励起状態である¹⁾。したがってCH₂TIはTの崩壊後直ちに(CH₂I)⁺の励起イオンになり、このエネルギーが分子結合を切ることになる。すなわち、質量分析の際の電子衝撃によってできるフラグメントイオンの生成機構と同じである。したがって外部放射線によって分子を励起し、生成するフラグメントイオンのパターンと放射壊変でできるイオンのパターンと比較検討して分子分解モデルを考察する。

(実験) CH₂TIのTの崩壊によってできるイオンの分析にはチャージスペクトロメーターを用いた。このチャージスペクトロメーターは一般の質量分析計のイオン源と検出系を特別に改良したものであり、空間的に広がって、低い密度でできるイオンを効率よく集めて、高感度の検出を可能にしたものである。この装置はすでに、2,3の核種の放射壊変にもたう電荷分布を測定するのに用いられたのと同じもので、本討論会においても数回紹介されている²⁾。電荷分布を測定する場合には、イオンの電荷数によって集効率率が異なるという欠点を有するが、CH₂TIの分解生成物は大部分が1価のイオンであって、わざわざ存在するI²⁺などのイオンについて補正係数をかけ合せて修正するだけで実験値として採用された。CH₂TIは比較射能500 mCi/mmolのものをAmershamより購入して使用した。ソースボリューム内の圧は1.5×10⁻⁵ Torr, 1.0×10⁻⁴ Torr についてそれぞれ行ない、

生成イオンの真空度依存性を調べた。さらに、 CH_3I 分子を $50 \sim 200 \text{ eV}$ の種々のエネルギーの電子線に衝撃し、生成するフラグメントイオンとの比較をした。
 (結果) 下のベーター崩壊をきたした CH_2I のイオンを表1に示す。明らかに $1.0 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 以下のイオン分子反応を考えなければならぬ。さうに一例として 100 eV の電子線衝撃で得た CH_3I のフラグメントイオンとその存在比を表2に示す。この両者の生成イオンのパターンは比較的似かよっている。すなわち、最大確率を示すのは前者で $(\text{CH}_2\text{I})^+$ 、後者で $(\text{CH}_3\text{I})^+$ であり、さらに I^+ も両者を通じて多く検出されている等である。さらにエネルギーの異なる電子線衝撃によるフラグメントイオンについて、放射壊変の場合と比較検討する。

参考文献

- 1) A. Migdal, J. Phys. (USSR), 4, 423 (1947)
- 2) 品川睦明等, 第14回放射化学討論会予稿集, 106, 708 (1970)

Table 1. Dissociation products of CH_2I from nuclear decay of Tritium.

M/e	$1.5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$	$1.5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$	$1.0 \times 10^{-4} \text{ Torr}$
141~144 ($\text{CH}_2\text{I}^{+1}, \text{CH}_2\text{HeI}^{+1}$)	42.9 %	43.3 %	17.9 %
127 (I^{+1})	21.6	19.5	17.2
70~72 ($\text{CH}_2\text{I}^{+2}, \text{CH}_2\text{HeI}^{+2}$)	7.2	12.8	6.7
63.5 (I^{+2})	1.0	3.1	2.6
17 ($\text{CH}_2\text{He}^{+1}, \dots$)	27.2	1.3	11.6
12~14 ($\text{C}^{+1}, \text{CH}^{+1}, \text{CH}_2^{+1}$)		15.7	34.2
7.5 ($\text{CH}_2\text{He}^{+2}, \dots$)	0.0	2.5	9.8
6~7 ($\text{CH}^{+2}, \text{CH}_2^{+2}, \text{C}^{+2}$)	0.0	1.8	

Table 2. Fragment ions produced by electron bombardment

M/e	NET COUNTS	PATTERN COEFFICIENT
12	160	0.3
14	570	0.9
15	3901	6.3
16	149	0.2
17	512	0.9
18	1099	1.8
28	2854	4.6
32	270	0.4
42	3	0.0
44	296	0.5
50	711	1.1
127	16640	26.6
142	35178	56.2

インジウム錯体の反跳効果における出現エネルギー

2 A 9

東北大理 ○吉原賢二, 藤田明久, 塩川孝信
 電総研 前田浩五郎
 国際電気 舛渡和義

【目的】

(γ, γ') 反応によって低エネルギー領域における反跳原子の化学的挙動を観察し、反跳効果のあらわれるしきい値— appearance energy を求めることはホットアトム化学において非常に重要な課題の一つと考えられる。しかし従来この種の研究例は非常に少なく、われわれが明らかにしたインジウムおよびビスマスの2, 3の化合物以外にはまったく知られていなかった。⁽¹⁾⁽²⁾ 本報告においては appearance energy の本質についてより突込んだ研究をおこなうため、結合エネルギーや構造の若干ことなるインジウム錯体を選び、これらについて appearance energy の検討をおこなうことにした。あわせて光電子スペクトロメリーによって core electron の結合エネルギーのシフトを調べた。本報で対象としてとりあげた錯体はインジウム EDTA 錯体 $\text{Na}[\text{In EDTA}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とインジウム EDTA-OH 錯体 $[\text{In EDTA} \cdot \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2]$ の2種である。

【実験】

インジウム EDTA 錯体 $\text{Na}[\text{In EDTA}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ およびインジウム EDTA-OH 錯体 $[\text{In EDTA} \cdot \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2]$ は齊藤らの方法によって合成した。 γ 線照射は東北大学原子核理学研究施設 30 MeV ライナックによっておこない、入射ビームのエネルギーをいろいろに変化させた。白金コンバーターで電子を制動放射線にかえた。このさいの照射温度は -78°C であった。

照射した試料はインジウム In^{3+} 担体を含む冷水溶液にとかしたのち、陽イオン交換樹脂 Dowex 50X-8 のカラムに通し、反跳の結果錯体から分離した $^{115\text{m}}\text{In}^{3+}$ をカラムに固定し、錯体を通過させた。放射能は $^{115\text{m}}\text{In}$ の 0.335 MeV の γ 線ピークを 800 チヤネル γ 線スペクトロメーター (東芝製・検出器は NaI) で測定した。

光電子の測定には国際電気の ESCA 電子分光装置 VK-5B を用いた。

【結果】

ライナックの電子エネルギーをいろいろに変えて $^{115}\text{In}(\gamma, \gamma')^{115\text{m}}\text{In}$ により生じる $^{115\text{m}}\text{In}$ の反跳エネルギーを変化させた。

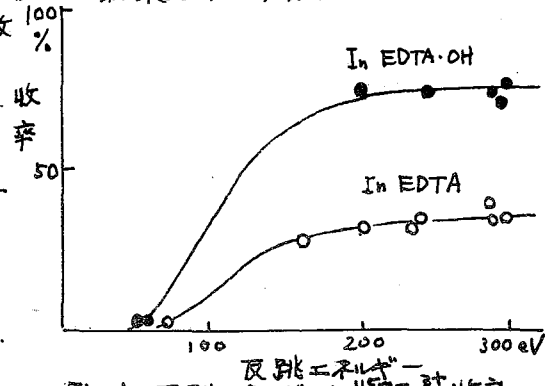


Fig. 1. 反跳エネルギーと $^{115\text{m}}\text{In}^{3+}$ 収率

この核過程によって結合が切れ、 $^{115m}\text{In}^{3+}$ のフラクシオンにあらわれる割合はFig. 1に示すとおりである。図から明らかのようにIn EDTA \cdot OH錯体はIn EDTA錯体に比べappearance energyが低くなる傾向がみられる。おおよそ40~50eVの間にあるものと考えられる。また $^*\text{In}^{3+}$ 収率は反跳エネルギーが高くなるに従って増加するがある程度以上のところでは飽和する傾向がみられ、これはIn EDTA \cdot OH錯体でもIn EDTA錯体の場合と同様の結果である。ただしIn EDTA \cdot OH錯体の方がIn EDTA錯体に比してずっと高いプラトー値となる。

In EDTA \cdot OH錯体はIn EDTA錯体に比べ後者の4つの CH_2COO^- の1つが $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ におきかわり、この部分が配位能力を失っていると考えられる構造である。このため錯体としての結合はIn EDTA \cdot OH錯体の方がIn EDTA錯体にくらべて弱く、これが生成定数にも反映し、また交換反応速度などにも影響しているものと考えられる。またこのような物質の基本的性質が反跳反応にかかわっており、図に見られるような結果をもたらしたと考えられるので、これらの物質について電子分光によって検討してみた。

固体物質の電子分光は最近非常に発展して来ているが、まだインジウム錯体に関するデータはまったくなく、そこでインジウム金属の電子スペクトルを基本とし、これに対してこの錯体の電子スペクトルを比較した。

Fig. 2に金属インジウムの電子スペクトルのwide scan, Fig. 3にnarrow scanを示す。非常にはっきりしたピークが $M_{4,5}$ の位置にあらわれている。インジウムEDTA錯体、インジウムEDTA \cdot OH錯体についても同様なデータをとった。この結果は試料厚さの影響の考慮が必要であり、現在なお検討中である。金属インジウムに対する化学シフトはEDTA錯体、EDTA \cdot OH錯体の順に大きくなっていく。以上のようになるとからFig. 1における曲線を考察する手がかりを求めた。

- 1) K. Yoshihara, H. Kudo, J. Chem. Phys., **52**, 2950 (1970)
- 2) K. Yoshihara, M. H. Yang, T. Shiokawa, Radiochem. Radioanal. Letters, **4**, 143 (1970)
- 3) K. Yoshihara, T. Mizusawa, Radiochem. Radioanal. Letters, **9**, 263 (1972)

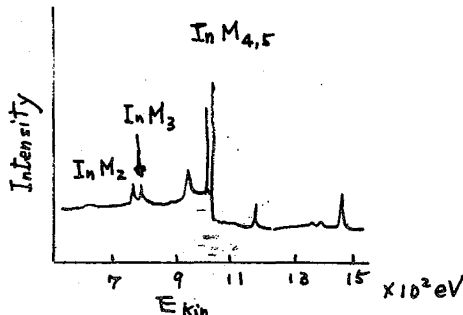


Fig. 2. 金属Inの電子スペクトル (wide scan)

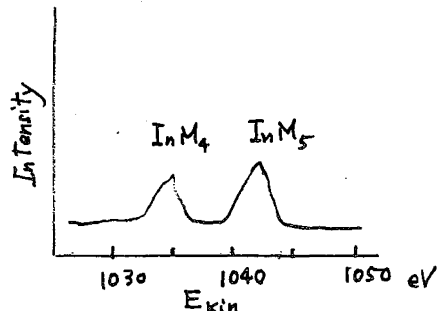


Fig. 3. 金属Inの電子スペクトル (narrow scan)

昇華法による有機金属錯体のホフト原子化学 (予報)
 中性子照射ジルコニウムアセチルアセトネート生
 成核種の挙動と、トリウム化合物照射との比較

金沢大, 理, ○ 河津秀雄, 阪上正信

(緒言) 従来当研究室では、トリウムフタロシアニン(Th-Pc_2) やトリウムアセチルアセトネート($\text{Th}(\text{AcAc})_4$) 錯体を熱中性子照射し、生成する ^{233}Th や ^{233}Pa の挙動の研究をはじめている。そのさい、未だ適用例の少ない真空昇華による分離法を用いた。フタロシアニン錯体では、 ^{233}Th としても昇華するが、 ^{233}Pa 有機錯体としても昇華(率=23.8%)を認めた。一方アセチルアセトン錯体では、照射直後昇華分離で ^{233}Th が主生成物では、全放射能の約8~21%が昇華物中にくるが、 ^{233}Pa に比べてからは、放射能は昇華物中には殆んど認められず、すべて残渣中に留まることを見出した。^{1) 2) 3)}

今回はこれらの結果を考察するために、 $\text{Th}(\text{AcAc})_4$ と化学的類似点の多い、ジルコニウムアセチルアセトネート($\text{Zr}(\text{AcAc})_4$)をターゲットに選び、原子炉中性子により生成する、 ^{97}Zr - ^{97m}Nb - ^{97}Nb や ^{95}Zr - ^{95m}Nb - ^{95}Nb 、反跳原子の化学的挙動を真空昇華法により検討した。(^{233}Th - ^{233}Pa との化学的類似性を考える。) なおジルコニウム試料中に共存する微量ハフニウムアセチルアセトネートについても、その挙動を調べたので報告する。

また、昇華加熱中の試料の熱分解の程度については、標識化合物 $^{*}\text{Zr}(\text{AcAc})_4$ を作りその逐次昇華分離したさいの残渣昇華物中の放射能分布により調べた。

(実験)

- (1) 試料の精製: 市販の $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$ を磁製ボートに入れガラス管に挿入し、石英昇華管に入れ、 140°C 、 $\sim 10^{-4}\text{Torr}$ で真空昇華し、昇華物を照射試料とした。
- (2) 中性子照射と昇華分離: 試料100mgをKUR、Pn-2照射装置により10分照射した。照射後、ドライアイス温度に保ち一定時間冷却後、試料を磁製ボートに移し、ガラス管に挿入、石英昇華管に入れ、 140°C 、 $\sim 10^{-4}\text{Torr}$ で2時間、昇華分離を行った。昇華後、内部のガラス管を4~5cmごとに切断し、各フラクションの γ 放射能を測定しその分布を調べた。また昇華加熱時の試料の熱分解については、精製試料の中性子照射したものを再度真空昇華して得られた、標識 $^{*}\text{Zr}(\text{AcAc})_4$ につき、逐次昇華分離により調べた。 $\text{Th}(\text{AcAc})_4$ の場合と同様に、比較のためにベンゼンやトルエンの、有機溶媒-水系での溶媒抽出による反跳原子の分離も、二つみた。
- (3) 放射能測定: γ 放射能測定は、 2cm^3 、 20cm^3 Ge(Li)検出器を用いて波高分析を行い、 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb 、 ^{181}Hf などのピーク面積から、熱分解の程度、リテンション値

(昇華物中に見出される放射能の全放射能に対する割合)を求めた。

(結果と考察)。

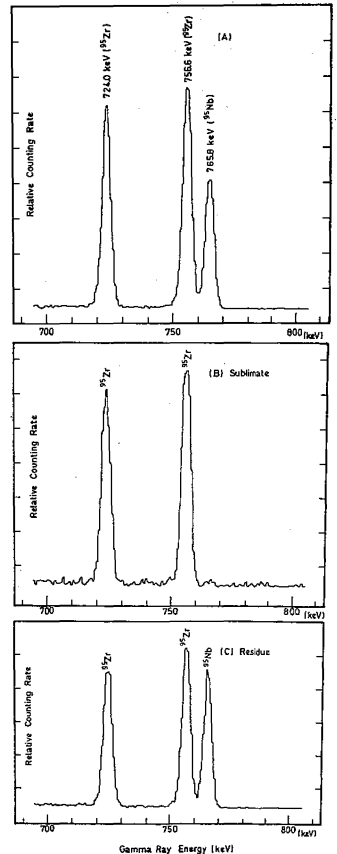
先づ、従来の有機溶媒溶液系での実験では、 $\text{Th}(\text{AcAc})_4$ の場合と同様に、水で振り混ぜたさいの不溶性沈殿物の生成等により再現性のある結果が得られず、溶媒抽出系を適用するには不適当で、もっぱら昇華法を用いて行った。

(1) 昇華加熱時の熱分解

昇華加熱時の熱分解については、標識化合物 $^{92}\text{Zr}(\text{AcAc})_4$ 約70mgを 130°C 、 10^{-4}Torr で昇華した時、全体の59%が熱分解したが、約20mgを 140°C 、 $5 \times 10^{-5}\text{Torr}$ で昇華した場合、3.1%分解にすぎなかった。(重量法でもほぼ同様で、2.8%であった。)このことは、試料が均一に加熱される際に出るだけ少量でかつ微粉末であり、昇温速度は速い方がよいこと、更に、高真空である程よいというこのあられであると思われる。

(2) 中性子照射娘核種の挙動

先づ、 ^{92}Zr と ^{95}Zr については、 ^{92}Zr の場合、 $R=27.5\%$ 、 ^{95}Zr の場合、 $R=28.7\%$ で、ほぼ等しいリテンション値を示し、(n,γ)反応により、結合解裂を起す確率は、この実験では約70%であることが示された。一方試料中に微量存在するハフニウムでは、 ^{181}Hf のピークから、 $R=27.3\%$ が得られた。このことからZrとHfは、同様の挙動を示しているものと考える。つぎに、 ^{95}Nb の挙動については、右図に示した様に、昇華前のスペクトル(A)が、昇華分離後に、昇華物(B)と残渣(C)とに変化した ^{95}Nb 放射能は残渣中にのこるこわかった。このことは、Zr-Nbと、Th-Paの化学的類似性に着目して考えると、 $\text{Th}(\text{AcAc})_4$ の場合、 ^{233}Th として昇華するが、 ^{232}Ac アセチルアセトネートとしては、殆んど昇華しないという、これまでの結果を説明できると考えられ、化学的類似の性質を持つものは、昇華のさい同様の挙動を示すということを示唆している。なおニオブアセチルアセトネートについてはZr-Nbのトレーサーを使ったの合成実験等によっても、検討中である。



- | | |
|------------------------|---|
| 1) 遠藤, 阪上 | 第15回放射化学会誌集P70(1971) |
| 2) 河津, 遠藤, 阪上 | 第26回日化総会誌集P14(1972) |
| 3) K.Endo, M. Sakanoue | Radiochem. Radioanal. Letters 9(4) 255 (1972) |

昇華法による有機金属錯体のホットアトム化学(第4報)
 ウラニルアセチルアセトネートとその娘核種の昇華のさいの挙動

金沢大、理、阪上正信、○天野良平

〈緒言〉アクチノイドの有機金属錯体の昇華法を適用したホットアトム化学として、先に報告したトリウムにつづいて、ウランの有機金属錯体今回は特にウラニルアセチルアセトネート ($UO_2(AcAc)_2$) について、検討した。すなわち、 $Th(AcAc)_4$ と同じように合成した $UO_2(AcAc)_2$ の α 壊変の娘核種 UX_2 (^{234}Th) の挙動、原子炉熱中性子照射による生成核種 ^{239}U とその娘 ^{239}Np の挙動について検討した。またリテンション値を知る上で、重要となってくる $UO_2(AcAc)_2$ の昇華さいの熱分解、昇華速度及び照射中における分解にも若干の検討を加えた。

〈実験と結果〉

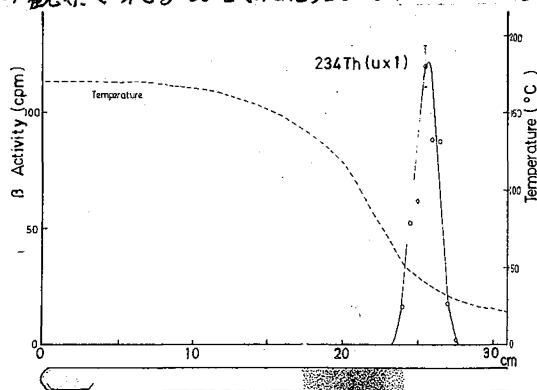
I. a). $UO_2(AcAc)_2$ の合成、昇華精製とその娘核種の挙動

$UO_2(AcAc)_2$ の合成は、 $Th(AcAc)_4$ の合成法とまったく同様な方法で、行なった。

すなわちアセチルアセチルアセトンを2倍容の水でサスペンドさせたものに、攪拌しながら NH_4OH を滴下し、溶液が均一になるまで続けた。次にこのアンモニウムアセチルアセトンを、 $UO_2(NO_3)_2$ 水溶液に攪拌しながら滴下し、溶液の酸性をしだいに下げていく。この操作は、リトマス紙がアルカリ性を示すまで続けた。こうして合成された $UO_2(AcAc)_2$ の中には、かなりの重ウラン酸アンモニウムが混存する。現殿物を口別減圧乾燥し、精製用試料とした。またこのさい UI (^{238}U) の娘核種である UX_2 (^{234}Th) のアセチルアセト錯体も合成される。(合成はさうすは、 δ 線スペクトルで測定)

次に、真空昇華法を適用し、上記の精製用試料を、 $\sim 170^\circ C$, 10^{-5} Torr, 2hr 昇華精製した。その結果、黄橙色～赤橙色の観察される $UO_2(AcAc)_2$ より、目には見えないが β 放射能のつよい $UX_1(AcAc)_4$ の方がより低温部分に現着していることがわかった。この測定は、 $Ge(Li)$ とスペクトル、GM管 β カウント及びオートグラフ法などを適用した。図は、 $UO_2(AcAc)_2$ の現着部分及び UX_1 の放射能とその錯体の現着位置である。

この方法でも、 UX_1 の分離が可能である。



↑
 橙色を示す $UO_2(AcAc)_2$
 の現着部分

b). 再昇華の際の U_{X1} の挙動

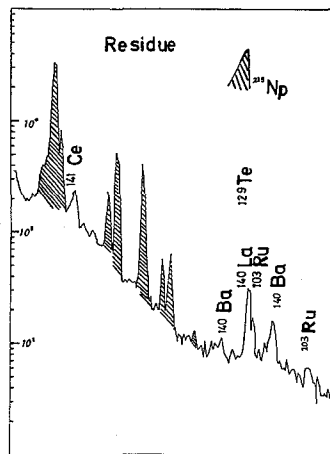
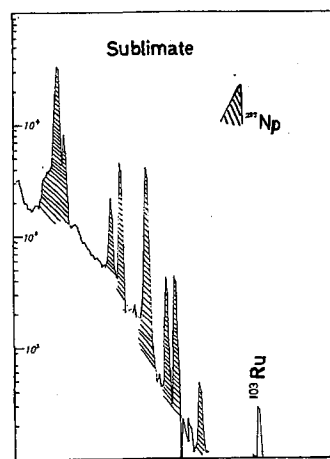
昇華精製した $UO_2(AcAc)_2$ を一ヶ月以上、 Fe^{3+} が存在する中で保存し、 U_{X1} を生長させた。再昇華は $Th(AcAc)_4$ 昇華条件 ($\sim 145^\circ C$) と $UO_2(AcAc)_2$ 昇華条件で行なった。その結果は U_{X1} として昇華物中に 2 ± 2 cpm (14 ± 2 cpm), 残渣中に 186 ± 5 cpm (230 ± 16 cpm) となる。この結果は昇華の際の $U_{X1}(AcAc)_2$ の熱分解の寄与はありとしても(目下検討中, $140^\circ C$ では $Th(AcAc)_4$ は、99%以上昇華することは、確かめられている。)これは α 壊変によるホットスポット効果としても考えられて、興味ある。() 中の計数値は、 $UO_2(AcAc)_2$ の昇華条件で行なった値である。

II. $UO_2(AcAc)_2$ をターゲットとしたときの核反応に伴う効果

精製した $UO_2(AcAc)_2$ を、ターゲットとして原子炉熱中性子 ($\phi = 2.75 \times 10^{13} n/cm^2 \cdot sec$) で、10分間照射した。照射試料を即時分離及び ^{239}U 減衰後昇華分離を行なった。後者では ^{239}Np の放射能は、まったく昇華物中には見られず、残渣中に測定される。

一才即時分離を行なったものの昇華物中に ^{239}U に由来すると考えられる ^{239}Np の放射能が測定される。照射中及び昇華中生成する ^{239}Np の寄与を残渣の ^{239}Np 放射能について配慮すると、これは ^{239}U 減衰消費までに $^{239}UO_2(AcAc)_2$ として昇華したものが、かなり多いことを示している。

現在、化学分離を、これらの試料について適用し、 $UO_2(AcAc)_2$ の照射中の分解及び ^{239}U の挙動についても検討中である。



Residue (6N-HNO₃ 80ccに希釈)
500sec 現測定。
Sublimate (6N-HNO₃ 8ccに希釈)
2000sec 現測定。
ジオメトリは同じ。

照射 $UO_2(AcAc)_2$ の即時分離後、10日間放置したもののスペクトル。

ラジオガスクロマトグラフ法による無機化合物のホット
 アトム化学的研究(オズ報) フレオン・臭素系の中性
 子照射による反跳生成物とガンマ線照射による生成物

(東大理・理研) ○富永 健・岩田 錬・巻出 義紘

緒言 演者らは、(1)液相・気相におけるホットアトム反応の機構を明らかにし、また(2)反跳合成によって得られた通常の化学的方法では合成の容易でない化合物の化学的性質や挙動を研究する目的で、液相・気相の無機化合物・有機金属化合物系におけるホットアトム化学の系統的な研究を行っている。¹⁾ chloro-fluorocarbons などのフレオン類は分子内に C-C, C-F, C-Cl など種々の結合を含む不安定な化合物であるため上記の目的の研究に適した興味ある系である。これらの系と反跳臭素との反応についてはすでに予備的な報告を行ったが¹⁾、本報では CF_2Cl_2 , $CFCl_3$, CF_2ClCF_2Cl などのフレオン類と反跳臭素の反応に関するその後の研究結果を報告する。演者らはまた同様の系を γ 線照射した際の生成物について放射線化学的研究を行っているが²⁾、その結果の一部をホットアトム反応の場合に対応させて検討を試みた。

実験方法 $CF_2Cl_2-Br_2$, $CFCl_3-Br_2$ および $CF_2ClCF_2Cl-Br_2$ の各混合系を石英毛細管に真空系で封入し(ほとんど液体) TRIGA-II型原子炉で室温で5分間中性子照射(熱中性子束 $5 \times 10^{11} n/cm^2 \cdot sec$)を行った。短寿命の放射性臭素の大部分が壊変したのを照射試料をラジオガスクロマトグラフに直接導入し、Silicone DC 550 カラムで分離し、 ^{82}Br の放射能を測定した。また、 ^{82}Br 標識生成物の同定のため、同一の系をまず γ 線照射(線量 $\sim 10^{22} eV/g$)して種々のフレオン類をキャリアとして放射線化学的に生成せしめ、次にこれらの混合物を中性子照射して生成物の分析を行った(図1)。

結果 これらの系では Br_2 が

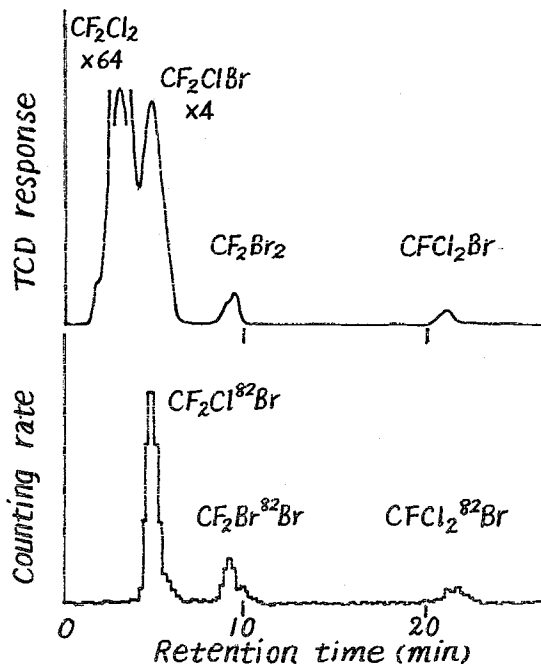


図1: γ 線照射後熱中性子照射を行った
 $CF_2Cl_2-Br_2$ 系のカクロマトグラム

スカベンジャーとして有効である。図2に $CF_2ClCF_2Cl-Br_2$ 系の例を示す。

(1) $CF_2Cl_2-Br_2$ 系。この系から得られる主な ^{82}Br 標識化合物は収率の順に、 $CF_2Cl^{82}Br$ (~3%) > $CF_2Br^{82}Br$ (~1%) > $CFCl_2^{82}Br$ > $CFClBr^{82}Br$ とはり、 ^{82}Br -for-Cl 置換に由来する生成物が ^{82}Br -for-F 置換に由来するものよりもずっと収率が大きい。 $CF_2Br^{82}Br$ および $CFClBr^{82}Br$ は excitation-decomposition によって生成したものと考えられる。

(2) $CFCl_3-Br_2$ 系。 ^{82}Br -for-Cl 置換に由来すると考えられる $CFCl_2^{82}Br$ (6~7%) および $CFClBr^{82}Br$ (≤2%) が主な生成物で、 ^{82}Br -for-F 置換に由来する $CCl_3^{82}Br$ などの生成はまったくみとめられなかった。

(3) $CF_2ClCF_2Cl-Br_2$ 系。この系の主要な生成物は $CF_2ClCF_2^{82}Br$ (~1.5%), $CF_2Br^{82}Br$ (~0.7%), $CF_2Cl^{82}Br$ (~0.5%) などで、 ^{82}Br -for-Cl 置換あるいは C-C 結合の切断に伴う反応が容易におこることを示している。

以上のように、フロン類と反跳臭素の反応では、C-Cl あるいは C-C 結合が容易に反応しやすく、C-F 結合は反応しにくいものと考えられる。興味あることには、 CF_2Cl_2 , $CFCl_3$, CF_2ClCF_2Cl やその Br_2 との混合系をγ線照射して放射線分解による生成物を分析すると、同様に、C-Cl, C-C 結合が切れやすく C-F 結合は切れにくい傾向がみとめられた。²⁾

反応機構の比較のみならず、たとえば生成物の同定の場合のように分析あるいは合成の見地から、フロン類のホットアトム化学と放射線化学とは相補的な関係にある。従って同一の系について両者に対応させながら研究を進めることは重要であろう。

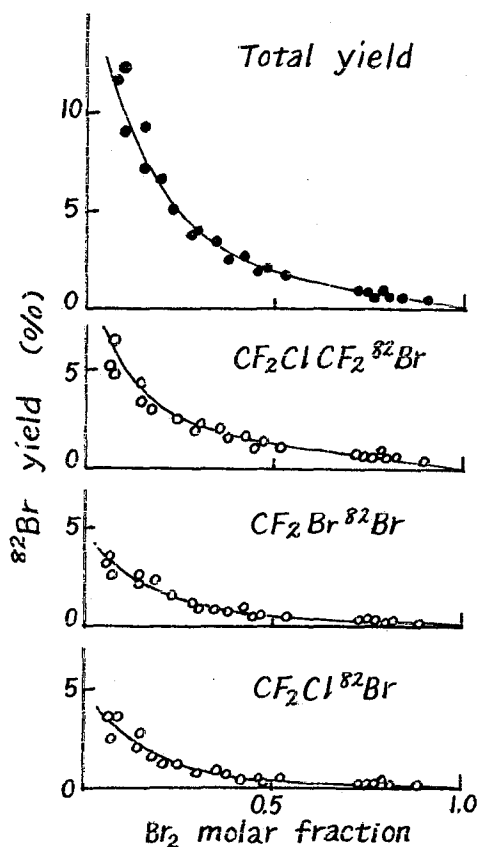


図2. 中性子照射した $CF_2ClCF_2Cl-Br_2$ 系からの主な ^{82}Br 標識生成物に対する Br_2 のスカベンジャー効果

1) T. Tominaga, Y. Makide, S. Okada, Y. Kunimasa, K. Wada, *Radioisotopes*, **20**, 541 (1971).

2) T. Tominaga, R. Iwata, Y. Makide, *Chem. Lett.*, 投稿中.

$C_2H_5^{80m}Br$ 系における ^{80m}Br の核異性体転移の 化学的効果

東北大・理 〇伊澤郡蔵 臼井康雄 塩川孝信

^{80m}Br のIT壊変に伴う化学的効果の研究は主としてSource moleculeを $Br^{80m}Br$ または $H^{80m}Br$ として進められ、ホットアトム反応とイオン-分子反応の寄与が認められた。本研究では臭化エチル- ^{80m}Br をSource moleculeとしIT壊変により生じる ^{80}Br と臭化エチルとの反応について検討した。一般に励起された1,2-ジブロムエタン(1,2-DBE)は分解によりビニルブロマイド(VB)を与え、失活により1,2-DBEとなるが本実験系の生成物の1,2-DBE, VBはこの分解失活過程とは全く異なる過程で生成するものと考えられる。

実験

臭化エチル- ^{80m}Br の合成は東北大学電子ライナックの制動放射線(60 MeV)で4時間臭化ナトリウムを照射し、水、エタノールと共に臭化ナトリウム- ^{80m}Br を還留器付フラスコで濃硫酸を滴下しながら30分間還留した。合成した臭化エチル- ^{80m}Br は通常の真空操作で乾燥精製した。純度はマスフロマトグラフによる分析の結果99.9%以上であることを確認した。

臭化エチル- ^{80m}Br は真空ラインにより50ml~1lのアンフルに封入し、室温で2時間放射線有機層と無機層の抽分分離を行った。有機層はマスフロマトグラフにより生成物の分離を行ない、ドライアイス-エタノール温度で捕集を行なった。放射能の測定はNaI(Tl)シンチレーションカウンターにより測定し、生成物の収率は全放射能に対して求めた。

結果と考察

気相系における臭化エチル- ^{80m}Br のIT壊変に伴う主な生成物はVBと1,2-DBEが認められ、他に少量の臭化メチル、ジブロムメタンが認められた。本実験条件下では臭化メチルとジブロムメタンの収率はいずれもVBの1/30程度であり無視しうるものであった。また、親分子の臭化エチルは本実験条件下で検出は出来ない。

ラジカルスカベンジャーとして酸素を最高50%まで加え全系圧力10cm Fでの収率を図1に示した。VBは1.2%, 1,2-DBEは3%となりいずれも酸素濃度に依らず一定値となった。本実験では不飽和化合物のVBの検出を試みたため他の ^{80m}Br のIT壊変の研究例にみられる酸素をスカベンジャーとして用いられないが、本実験条件下ではVB, 1,2-DBEの生成に熱ラジカル反応の寄与は非常に少ないと考えられた。

^{80}Br の IT 壊変による反応の他の系でも一般に認められているイオン-分子反応の寄与を検討するためクリプトンをモデレーターとして加えた。結果を図2に示した。全系圧力を 20 cm とし酸素スカベンジャー濃度は臭化エチルの 20% とした。VB はクリプトン濃度に依らずほぼ 2% と一定値を示したが、1,2-DBE は結果のはらつきは大きいながらもクリプトンの高濃度で収率が増加する傾向を示した。VB, 1,2-DBE いずれもモデレーター効果による収率の減少が認められず熱イオン-分子反応の寄与が大きいことが認められた。モデレーター効果で同様の傾向は臭化メチル- H^{80}Br 系¹⁾に於いてもみられたが臭化エチル- ^{80}Br の IT 壊変により生じる ^{80}Br は 37 KeV の壊変を行なう際に H^{80}Br の場合と同様クローン反跳による反跳エネルギーを得にくい化学形になっていると考えられる。

反応機構の検討のため圧力効果の検討を行なった。酸素スカベンジャー 20% を加え全系圧を 0.4~30 cm まで変化させた際の収率を図3に示した。VB の収率は系の圧力に依らず約 2% であり一定値を示した。1,2-DBE は圧力の増加と共に 9% から 3% まで収率は減少する傾向を示した。励起された中性分子の 1,2-DBE は α, β 位の HBr が脱離し VB へ分解する過程があり、この過程は系の圧力の影響を受ける。本実験系の反応生成物の 1,2-DBE の収率は圧力の増加と共に期待とは逆に減少し、また VB の収率との間には相関関係が認められない。VB, 1,2-DBE の生成は上述の分解過程には依らず互に独立の、イオン-分子反応の関与する反応経路に依るものと考えられた。

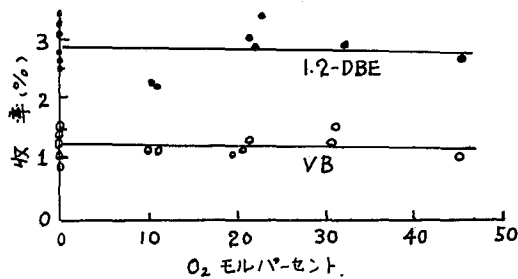


図1 酸素スカベンジャー曲線。

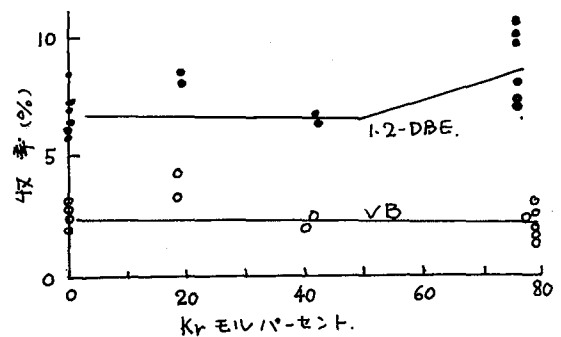


図2. Kr. モデレーターの効果。

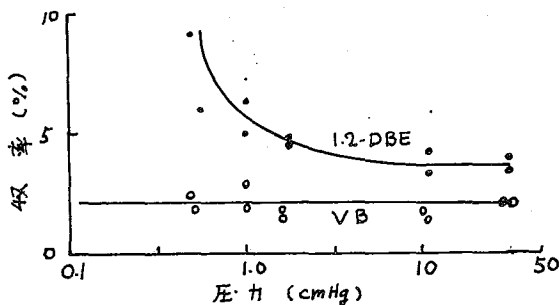


図3. 圧力効果。

1) 小林, 八木, 近藤, 塩川. 第14回放射化学討論会(1970) 4集.

反跳⁸⁰Brとエタンの気相反応

：(n, γ)反応と(I. T.)壊変により生じた⁸⁰Brの反応性

(原研)

○佐伯正克 立川圓造

〔緒言〕 (n, γ)と(I. T.)過程により励起された⁸⁰Brはメタンとの反応において、生成時の物理的状態の差に基づく反応性の相違をはっきりと示す。本報ではメタンと異なり、Brよりイオン化エネルギーの低いエタンとの反応を調べるため⁷⁹Br(n, γ)⁸⁰Br + C₂H₆の反応(以後(n, γ)反応と略)の実験を行なった。得た結果を以前報告した^{80m}Br(I. T.)⁸⁰Br + C₂H₆の系(以後(I. T.)反応と略)での結果と比較し、運動エネルギー、電荷の相違について考察した。

〔実験〕 C₂H₆, KrおよびBr₂は純度各99.9, 99.995および98.0%の市販品とそのまま使用した。試料ガスは内容積約20mlの石英アンプルに真空ラインを用いて封入調製した。Br₂/C₂H₆は特別の場合以外0.02とした。全圧は70±7 cmHgとしたが、圧力効果を調べる際には11~304 cmHgまで変化させた。スカベンジャ効果はモデルタ0と0.8 m.f.の2つの系でBr₂濃度を変化させて調べた。照射はJRR-ⅡのTパイプで5~60秒行なった。全有機収率は常法に従って求めた。各生成物の収率はラジオガスクロマトグラフィーを利用して求めた。

〔(n, γ)反応の結果〕 主生成物はCH₃⁸⁰Br, C₂H₅⁸⁰BrおよびCH₂⁸⁰BrBrでありモデルタ(Kr)濃度0における各収率はそれぞれ2.93±0.16, 3.76±0.14および1.88±0.21%であった。その他の生成物としては、i-C₃H₇⁸⁰Br, n-C₃H₈⁸⁰Br, CH₃CH⁸⁰BrBrおよびBrCH₂·CH₂⁸⁰Brが認められたが、その収率はいずれも小さく4個の生成物の和は全有機収率の6%程度にすぎない。

Br₂濃度0.7の全有機収率の外挿値は9.9%となりSpicerとGordousの報告値70.0±1.0%と良い一致を示した。Kr 0 m.f.の系ではBr₂/C₂H₆が0.02で十分であるがモデルタ効果の結果、CH₃⁸⁰Br, C₂H₅⁸⁰BrおよびCH₂⁸⁰BrBrの収率のKr 1.0 m.f.の外挿値はそれぞれ0.6±0.1, 0.5±0.7および0.3±0.7%となり、わずかに熱反

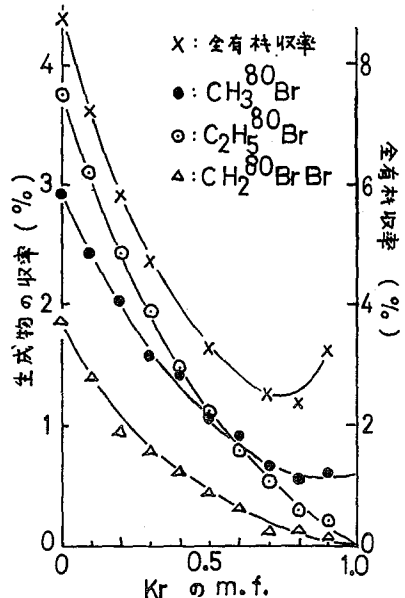


図1 モデルタ効果

応の関与があることを示した。Kr 0.8 m.f. の系で Br₂ の濃度を変化させて各生成物の収率を調べると、CH₃⁸⁰Br は全く変化しないが、C₂H₅⁸⁰Br および CH₂⁸⁰BrBr は収率の減少を示した。Br₂ 7% でのモデル-7 効果の再実験の結果は、Kr 0.7 m.f. までには 2% の結果と良く一致した。しかしそれ以上では C₂H₅⁸⁰Br と CH₂⁸⁰BrBr は差を生じ、2 生成物ともに収率 0.7 外挿された。結果を図 1 に示す。主生成物はいずれも圧力効果を示し、80~100 cmHg で全有機収率: 9.3, CH₃⁸⁰Br: 3.0, C₂H₅⁸⁰Br: 4.0 および CH₂⁸⁰BrBr: 2.0% の一定の収率に達する。

〔(I.T.) 反応との比較〕(I.T.) および (n, r) 過程で生ずる ⁸⁰Br とエタンの反応の主生成物とともに CH₃⁸⁰Br, C₂H₅⁸⁰Br および CH₂⁸⁰BrBr である。両反応の結果を表 7 にまとめて示す。両反応におけるちがいは生成時の ⁸⁰Br の物理的性質の差、特に電荷と運動エネルギーのちがいによると考えられる。次に主として電荷の差に起因する効果、運動エネルギーの差に起因する効果について考察を行なう。

< I > CH₃⁸⁰Br の生成は (I.T.) 反応では Kr 0.7 m.f. 付近より顕著な熱反応の関与を受け、また (n, r) 反応でも図 1 に示したように Kr 1.0 m.f. で収率 0.7 外挿されないが、熱反応の寄与は大きくない。これは両過程で生成する ⁸⁰Br が (I.T.) 過程では全て荷電しているのに対し、(n, r) 過程ではその 78% 程度が主に 1 価に荷電しているにすぎないという電荷の差が Br よりイオン化エネルギーの高い Kr の添加により拡大されるものと考えられる。

< II > 各生成物の収率は表 7 に示したように全て (n, r) 反応の方が、1.5~2.4 倍大きい。さらに、(I.T.) 反応では CH₃⁸⁰Br の収率が C₂H₅⁸⁰Br の収率より大きいのにに対し、(n, r) 反応では逆転している。これらの相違は次のように説明される。(n, r) 過程で生ずる ⁸⁰Br がより高エネルギーであるため、高エネルギー収率が大きくなる。CH₃⁸⁰Br と C₂H₅⁸⁰Br の収率の逆転は両生成物の生ずる平均エネルギーが異なっており、C₂H₅⁸⁰Br がより高エネルギー側で生じている可能性を示している。これは C₂H₆ + Br → C₂H₅Br + H 反応より、C₂H₆ + Br → CH₃Br + ·CH₃ 反応が熱力学的に起こりやすいこと、(n, r) および (I.T.) 反応の圧力効果の結果と傾向が一致している。

表 1 (n, r) 反応と (I.T.) 反応の比較

	(n, r) 反応	(I.T.) 反応	両反応における収率の比
全有機収率	8.79 ± 0.21	(4.5 ± 0.7)	2.0
CH ₃ ⁸⁰ Br	2.93 ± 0.16	2.0	1.5
C ₂ H ₅ ⁸⁰ Br	3.76 ± 0.14	1.7	2.2
CH ₂ ⁸⁰ BrBr	1.88 ± 0.21	0.8	2.4

CH₄系における^{80m}Brおよび^{82m}Brの
核異性体転移にともなう化学的効果

東北文核理研, 東北大理*

八木 益男, 近藤 健次郎, 小林 孝彰*

1. 緒言 ^{80m}Brは内部転換率がほぼ100%の一段核異性体転移をするのに対し,
^{80m}Brは中間に7.4nsの半減期を持つ励起状態を通る二段の核異性体転移を行い,
第一, 第二段の内部転換率はそれぞれ100%, 61%である。演者らはすでに
CH₄-^{80m}Br₂, CH₄-^{82m}Br₂系において, 有機収率に対するKr添加の効果から, 明らか
に^{80m}Br, および^{82m}Brの壊変様式の違いに起因する同位体効果のあることを報告し
た。今回はさらに両系において個々の生成物収率に対するKr添加の効果を検
討し, 各生成物の生成に対する⁸⁰Br, ⁸²Brの持つ運動エネルギーおよびイオンの
関与する反応の寄与の割合を検討するとともに, CH₄-H^{80m}Br, CH₄-H^{82m}Br系につ
いても同様の検討を試みた。

2. 実験 ^{80m}Br₂ および H^{80m}Brは従来どおりに調製した。また^{80m}Br系で
の収率決定にいたる実験操作はすでに報告したものと同様である。一方^{82m}Br₂
はあらかじめ反応に必要な所定量のBr₂をPdBr₂の熱分解で発生させ, プレーカ
アル石英管に封入し, これを京大原子炉気流管(Pn-3)で常温で30秒あるいは
1分間照射することによって得た。またH^{80m}Brは過剰のHBrを石英管に封入
し, 1分間照射後ドライアイストラップを通したのち必要量を水銀マニメーター
で読み取り試料を調製した。Kr添加はBr₂/CH₄ および HBr/CH₄ の比をば
ば0.11と一定に保ち, 全圧が約660mmHgとなるよう行った。なお照射終了か
ら反応開始までの時間は6分または7分であった。試料は常温でおよそ2時間
暗所に放置後従来と同様の抽出操作およびガスクロによる各生成物の分離を行
った。⁸²Brによる放射能を有機収率決定の場合はGe(Li)半導体検出器をまた個
々の生成物の相対収率の場合はNaI(Tl)検出器を用いて行った。収率は照射
中および照射終了から反応開始までの^{82m}Brの壊変を補正して求めた。

3. 結果および考察 上記原子炉照射および実験操作によって, 先に東北大電
子ライナックを用いてCH₄-^{82m}BrBr₂系の有機収率を求めたさい生じた生成放射能
マシン操作上の問題点などの諸因子に起因する実験誤差は最小限にすることが出
来た。得られた結果を図1, 2に示した。図1から明らかになるように全Kr濃
度にわたりCH₄-^{80m}Br₂系での有機収率がCH₄-^{82m}BrBr₂系のそれよりも高く,
その収率増加の原因は^{80m}Br₂系において熱イオン反応に起因する収率が^{80m}Br₂
系に比較し高いことによる。とくにその違いはCH₂^{80m}BrBr₂ および CH₂^{82m}BrBr₂の
収率において顕著である。いま^{80m}Brの第一段の核異性体転移において61%

が内部転換を行うのに対し、残り39%が37 KeV γ 線放出によって ^{80}Br となるが、この γ 線放出による反跳エネルギーは 10^{-2} eV程度と小さく、収率に対する寄与は十分無視しうるものと考えられる。これから ^{80}mBr の2段の内部転換による収率のみを算出し ^{82}mBr のそれと比較すると、より一層 $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr} > \text{CH}_2^{82}\text{BrBr}$ の関係が明らかとなる。一方運動エネルギー依存の反応による $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$ と $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ の収率の向には大きな違いは認められなかった。

次に H^*Br をsource moleculeとした場合、図2から明らかのようにKr添加による収率の減少は H^{80}Br 、 H^{82}Br 系とも認められず、ともに収率は熱イオン反応によって与えられ、 $^*\text{Br}_2$ をsource moleculeとした場合との向に大きな違いが認められた。これは明らかにクローン反応で得る運動エネルギーの違いによるものと考えられる。図2から明らかのように H^{80}Br 、 H^{82}Br 系において有機収率はほぼ同じ値を示したが CH_3^*Br 、 CH_2^*BrBr の収率比には大きな違いが認められ、 $\text{CH}_4 - ^*\text{BrBr}$ 系同様境変様式の違いに起因する同位体効果が存在するこゝが示された。 ^{80}mBr の2段内部転換のみによる効果を検討してみると H^{82}Br の場合は $\text{CH}_2^{82}\text{BrBr} > \text{CH}_3^{82}\text{Br}$ であるのに対し、 H^{80}Br では $\text{CH}_3^{80}\text{Br} > \text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ となり両者の向に大きな違いが認められた。また H^*Br 、 Br^*Br 両系においてKr濃度が約0.6mf以上で明らかに有機収率の増加が認められ、かつそれが熱イオン反応による CH_2^*Br の収率増加によるという興味ある結果が得られた。このことはKrが単に運動エネルギーの減速剤として働くばかりでなく、Kr還射の系においては熱イオン反応を助長する別の働きをもすることを示している。

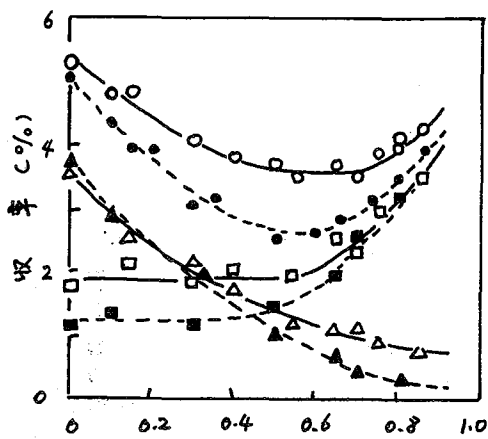


図-1. $\text{CH}_4 - ^{80}\text{mBr}_2$ (実線), $\text{CH}_4 - ^{82}\text{mBr}_2$ (点線)
 ○, ● : 有機収率 △, ▲ : CH_3^*Br

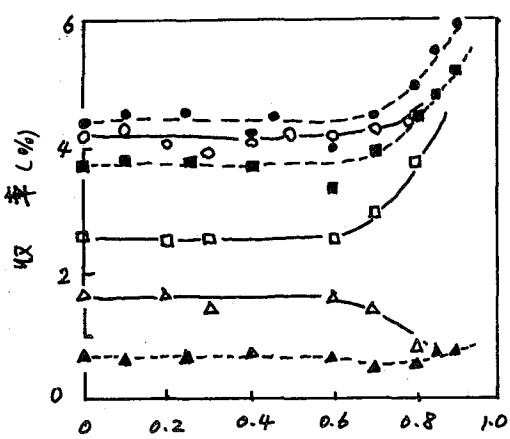


図-2. $\text{CH}_4 - \text{H}^{80}\text{mBr}$ (実線), $\text{CH}_4 - \text{H}^{82}\text{mBr}$ (点線)
 □, ■ : CH_2^*BrBr

核異性体転移による ^{80}Br と CH_4 との熱イオン反応に対する 添加物の効果

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

緒言 $^{80m}\text{BrBr}-\text{CH}_4$ 系では ^{80m}Br の核異性体転移にともない、 $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$ とともに $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ が生成するが、特に後者は Kr の添加によってもその収率が減少しないことから熱イオン反応によって生成すると説明されてきた。これは CH_4 のイオン化電位が Br のそれより高いので電荷の中和をまぬかれる $^{80}\text{Br}^+$ イオンが存在することに起因すると考えられる。 $^{80}\text{Br}^+$ の電荷の中和は媒体の性質に依存するはずであるから、種々の添加物が $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ の収率におよぼす効果を調べることによって熱イオン反応が促進される条件および抑制される条件について検討した。添加物としては、イオン化電位が Br より高いものおよびほぼ等しいものとして Ne , Ar , Xe , CBrF_3 , および CF_4 を用いた。

実験 CH_4 および Ne , Ar , Xe は高干穂化学 K. K. より、 CF_4 , CBrF_3 は Matheson 社より購入したものをそのまま使用した。 $^{80m}\text{BrBr}$ は東北大電子ライナックの電子制動放射線(最大45~60 MeV)で約2時間 PdBr_2 を照射した後熱分解によりこれを得た。 $\text{Br}_2/\text{CH}_4 = 0.10 \pm 0.05$ に係数全圧が $650 \pm 30 \text{ mmHg}$ になるように添加物を加えた。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) 検出器を用いてそれぞれの放射能を測定し有機収率を求めた。また有機相の一部をガスクロマトグラフィー(SiDC 550 , 1.5 m または Dibutyl phthalate 3 m)により分析、各ピークに相当する部分をドライアイスエタノール温度で捕集し NaI(TL) 検出器で放射能を測定し生成物分布を求めた。

結果と考察 CF_4 および CBrF_3 は希ガスと異なり、完全な不活性添加物ではない。すなわち Br_2/CF_4 , $\text{Br}_2/\text{CBrF}_3$ をそれぞれ0.10にした系の有機収率は 0.34 ± 0.03 および $0.90 \pm 0.09\%$ で、ラジエガスクロマトグラフィーによれば $\text{C}^{80}\text{BrF}_3$, $\text{C}^{80}\text{BrBrF}_2$ の他2~3種の生成物が認められた。これらの生成物のうち CH_4 との反応によって生成する $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$, $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ との分離捕集が困難なものは一括して捕集し、ラジエガスクロマトグラムのピークの強度比に基いて個々の生成物の収率を求めた。図-1に希ガス添加の結果を示した。 $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ の収率は Kr を添加しても減少せず、0.6 m.f.以上ではむしろ増加の傾向を示す点に特徴がある。 Ne , Ar , Xe を添加した場合、約0.7 m.f.以上の系のみであるがいずれの場合も有機収率および $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ 収率とも Kr の場合と大差がない。 Br のイオン化電位11.84 eVに対し Ne , Ar , Xe のそれは21.56, 15.76, 12.13 eVであり、 Br^+ が基底状態にあるとすればこれら希ガスとの電荷移動反応は吸熱となる。そのthreshold energy

はそれぞれ 12.2, 5.88, 0.76 eV (Kr の場合 6.90 eV) と算出される。 $^{80m}\text{Br-Br}$ の核異性体転移の際のクーロン反発によって反跳 ^{80}Br の得る運動エネルギーは荷電数および陽電荷の分子内分布によって変るが最高約 100 eV であるから、これらの吸熱電荷移動反応はエネルギー的にはまったくおこりえないものではない。しかし 4 種の希ガスの間ではイオン化電位が小さいほど threshold energy が小さくなり、かつ励起 $^{80}\text{Br}^+$ イオンが存在すれば Xe, さらに Kr との電荷移動反応が発熱となる場合もありうるのに、実験結果には各希ガス間に有意の系統的な差が認められないことは、いずれの希ガスとの電荷移動反応も Br_2 あるいは CH_4 との間の電荷移動反応に比べてかなり遅いことを示していると思われる。

これに対して CBrF_3 を加えた場合、図-2 に示すように 0~0.2 m.f. の範囲で $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ の収率はかなり急激な減少を示し希ガス添加系といちじりしく異なる結果が得られた。一方 $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$ の収率は Kr 添加の場合よりやや低くなるもののほとんど同様の減少を示した。 CBrF_3 のイオン化電位は 11.9 ないし 12.3 eV で Br のそれよりやや高いにもかかわらず、希ガスと異なる結果を与えることは興味深い。また CF_2F_2 (イオン化電位 11.8 eV) を添加しても、有機収率が CBrF_3 添加系と等しいから CF_2F_2 も同様に $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ の生成を抑制すると推定される。また CF_4 を添加すると有機収率は全般に CBrF_3 添加系より高く、これは $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ の収率がほとんど減少しないことに起因している。この点で CF_4 はむしろ希ガスと似ているがこれは CF_4 のイオン化電位が 17.8 eV とかなり高いためであると思われる。すでに報告している HCl (イオン化電位 12.84 eV) 添加系でも $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$ 収率と $\text{CH}_3^{80}\text{BrCl}$ 収率との和がほぼ一定であったことを考えると、 CBrF_3 添加系の特異な結果は、一部励起状態にある $^{80}\text{Br}^+$ も含む反跳 $^{80}\text{Br}^+$ イオンとの間に共鳴電荷移動に近い条件が成立しうることと関係が深いものと思われる。

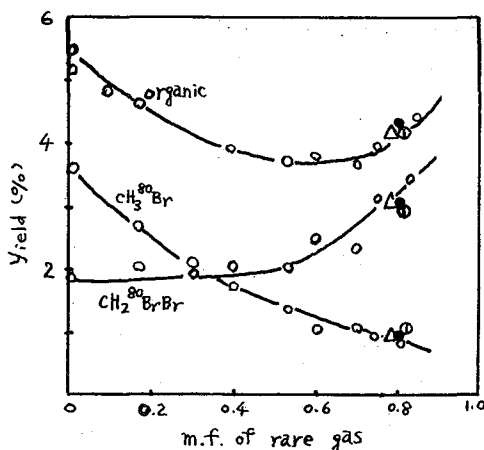


図-1. 希ガス添加効果

● Ne, △ Ar, ○ Kr, ⊙ Xe

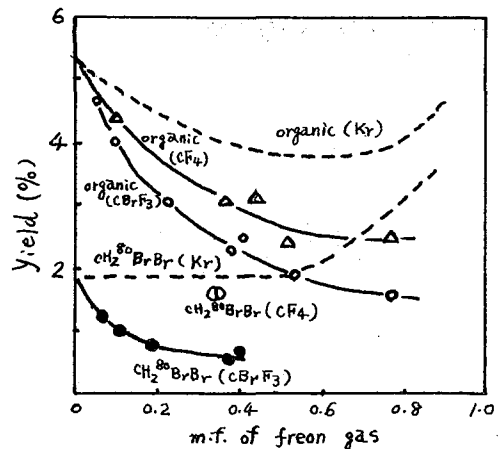


図-2. フロン添加効果

臭素酸カリウム水溶液およびその凍結水溶液において $^{81}\text{Br}(n,\gamma)$ - ^{82}Br , $^{81}\text{Br}(n,\gamma)^{82m}\text{Br}$ および $^{82m}\text{Br}(I.T.)^{82}\text{Br}$ 過程により励起された臭素の化学的挙動

熊本大工 〇岸川俊明, 四宮知郎, 東北大理 塩川孝信

〔目的〕

臭素酸塩結晶における反跳臭素原子の化学的效果に関する報告は数多いが、水溶液における場合について報告は極めて少ない。¹⁾ またこれらの報告は $^{79}\text{Br}(n,\gamma)^{80m}\text{Br}$ および $^{80m}\text{Br}(I.T.)^{80}\text{Br}$ 過程に關してである。演者らは先に臭素酸カリウム水溶液の中性子照射により表記の核過程で生成した ^{82}Br -イオン種の方について報告したが、²⁾ 新たに若干の知見を得たので報告する。

〔実験方法〕

試料 0.002 - 0.27 M の臭素酸カリウム水溶液, メタノール水溶液および過酸化水素水溶液を照射試料とした。

中性子照射 照射には京大原子炉の気送管-3を使用し、気送管温度(約40°C)またはドライアイス温度で実施した。熱中性子束: 2.34×10^{13} n/cm²-sec, δ -線量率: 1.35×10^8 R/hrであった。

保存および分析 照射した溶液および凍結溶液はそのままの状態またはそれぞれ凍結および融解して保存した。各々の試料の一部をそれぞれ1 ml の水/四塩化炭素(10%の臭素を含む)の2層混合液に移し、同位体交換反応により $^{82}\text{Br}^-$ イオンを有機層に抽出分離した。NaI(Tl)シンチレーション検出器つき多重波高分析器により両層の ^{82}Br 放射能を0.778 MeV δ -線ピークを対象として測定した。

〔結果および考察〕

中性水溶液における生成化学種分布

$^{82m}\text{Br}(I.T.)^{82}\text{Br}$ 反応の進行とともに親イオン収率は変化し、 ^{82m}Br の半減期とほぼ一致した。60分後の放射能(Y^∞)および照射直後への外挿値(Y^0)を表1に示す。¹⁾ 炉内で(n, γ)反応により直接生成した親イオンは大略、

$$\left[Y_{\text{BrO}_3^-}^\infty + (Y_{\text{BrO}_3^-}^0 - Y_{\text{BrO}_3^-}^\infty) \right] \cdot \frac{\sigma_{\text{Br}}}{\sigma_{\text{m}} + \sigma_{\text{g}}} = 2.6\%$$

と計算された。これより(I.T.)塊変による親イオン生成の割合は、 $(7.7 - 2.6) / (29.0 - 2.6) = 0.193$, すなわち19.3%と計

表1. 中性子照射した臭素酸カリウム水溶液における ^{82}Br 化学種分布の変化

照射時間 (分)	化学種	収率 (%)		半減期 (分)
		Y^∞	$Y^0 - Y^\infty$	
1	BrO_3^-	7.7	21.3	5.53
	LOS ^{a)}	92.1	30.2	
2	BrO_3^-	12.2		
	LOS	87.8		
5	BrO_3^-	26.7	33.2	5.20
	LOS	71.6	38.1	

a) 低酸化状態イオン種

算された。

5分間照射した水溶液の場合、炉外における(1T)過程による親イオン生成は1分間照射の場合と同一の環境でも行われると考えられる。そのとき炉内で生成した親イオンの百分率 α は、

$$\frac{Y^\infty - \alpha}{Y^0 - \alpha} = 0.193 \quad (1)$$

これより $\alpha = 18.7\%$ が得られた。炉内で生成した ^{82}Br 放射能のうち $f_g = 0.091$ が $^{81}\text{Br}(n,\gamma)^{82}\text{Br}$ 過程によるもので、 $f_{m \rightarrow g} = 0.215$ が $^{82m}\text{Br}(1T)^{82}\text{Br}$ 過程による。炉内(1T)過程に伴う親イオン収率が炉外と同一環境でも行われたとすると、

$$\alpha = f_g \times 29.0 + f_{m \rightarrow g} \times 19.3 = 6.8\% \quad (2)$$

となるはずである。これは(1)で得られた値よりも11.9%低い。一方、(1)より計算された $\text{BrO}_3^- (^{82m}\text{Br})$ 収率(41.2%)と炉内で生成した $\text{BrO}_3^- (^{82}\text{Br})$ 収率(59.9%)と α 比は $f_m / (f_g + f_{m \rightarrow g})$ 比にほぼ等しかった。このことは炉内における親イオン生成の経路が、本実験条件下では、核過程にのみ依存しているのではなく、核反応で生成した臭素酸イオン前駆体と溶媒に生成した放射線分解生成物との2次的反応過程にかかり依存していることを示唆している。

添加物効果 酸化剤または還元剤の存在下で(n,r+1T)過程による $\text{BrO}_3^- (^{82}\text{Br})$ イオンの収率を臭素酸カリウム濃度の関数として図1に示す。中性水溶液からの収率に対してほぼ全濃度領域にわたってメタノール添加系では収率は減少し、過酸化水素添加系では収率は増加した。中性水溶液照射後に添加物を加えた場合には、その後進行する(1T)過程による親イオン生成過程で添加物の影響を受ける(図2)。

Campbell¹⁾は ^{80m}Br に関して(n,r)または(1T)過程によって $(\text{BrO}_2)^{+2}$ の中間体を經由することを指摘している。本実験における添加物効果もこの種の中間体の存在を考えると十分説明できる。さらに彼は $\text{BrO}_3^- (n,r)$ 過程で直接 BrO_3^- は生成せず10%か上記中間体を經由するとしていた。本実験では図1

にみられるように、8%近くが(n,r)反応によって生成した。

相変化の効果 この点についても併せて発表する。

1) D.C. DeVault and W.F. Libby, Phys. Rev., 55, 322 (1939), I.G. Campbell, J. chim. Phys., 56, 480, 665 (1959) など。

2) C. Shinomiya, T. Yoshida and T. Kishikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 1477 (1969)。

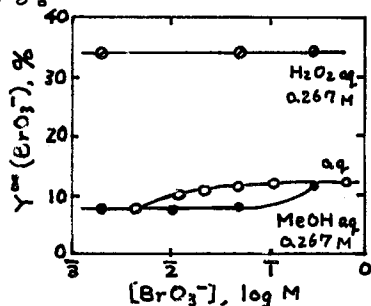


図1 KBrO_3 水溶液における添加物効果 (n,r+1T)

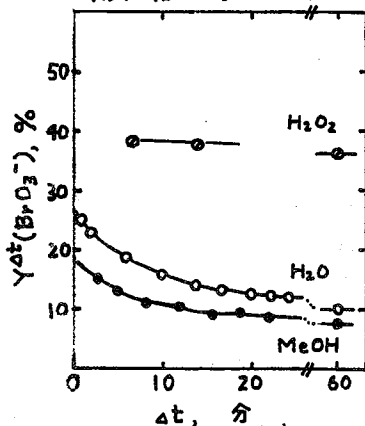


図2. 照射後の経過日時変化

反跳トリチウムによる芳香核置換反応

(東京大理) 滝口秀樹 森川尚威 島村 修

核反応 ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ によって生ずる反跳トリチウムによる芳香核置換反応の研究の一環として、次の実験を試みた。

- (1) ニトロベンゼンとトルエンの競争的トリチウム化
- (2) ベンゼンとピリジンの競争的トリチウム化
- (3) ベンゾニトリルとピリジンの競争的トリチウム化

これらの実験のうち実験(2)および(3)の結果から、従来、直接ベンゼンを含む競争的トリチウム化では、置換ベンゼンがベンゼンを副生するために求めることができなかったベンゼン基準の相対反応速度および部分速度係数 (partial rate factor) をピリジンおよびベンゾニトリルをなかにちとして間接的に求めることができた。

実験方法

二種類の芳香族化合物 (ニトロベンゼンとトルエン、ベンゼンとピリジン、ベンゾニトリルとピリジン) および炭酸リチウムの混合物 (モル比 1:1:0.5) を石英管に $10^3 \sim 10^4 \text{ mmHg}$ の空気減圧下に封入した。これらに 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、口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ラジオガスクロマトグラフ装置で単離精製した後、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。測定の見誤差は1%以内である。

結果と考察

- (1) ニトロベンゼンとトルエンの競争的トリチウム化

ニトロベンゼンおよびトルエンから誘導した安息香酸の比放射能を表1に示す。これより芳香核内のトリチウムラベル比は

$$\text{PRCH}_3 / \text{PRNO}_2 = 1.20 \pm 0.01$$

となる。

表1. ニトロベンゼンおよびトルエンからの安息香酸の比放射能
($\times 10^9 \text{ dpm/mol}$)

Run	[1]	[2]
PRNO ₂	4.54	4.44
PRCO ₂ H	5.41	5.36

(2) ベンゼンとピリジンの競争的トリチウム化

ベンゼンおよびピリジンの比放射能を表2に示す。これより芳香核内のトリチウムラベル比は、

$$PRH/Py = 1.065 \pm 0.005$$

(C-H結合当たり)

となる。

(3) ベンゾニトリルとピリジンの競争的トリチウム化

ベンゾニトリルから誘導した安息香酸およびピリジンの比放射能を表3に示す。これより芳香核内のトリチウムラベル比は、

$$PRCN/Py = 1.165 \pm 0.005$$

となる。

以上の結果と既に報告した分子内および分子間の競争的トリチウム化の実験結果によりベンゼン基準の相対反応速度および部分速度係数を計算してまとめると表4のようになる。

表4. ベンゼン基準の相対反応速度と部分速度係数*

Substrate	k_{rel}^{**}	F_0	F_m	F_p
PRNH ₂	1.79 ± 0.05	2.24	1.19	2.12
PRCH ₃	1.25 ± 0.01	1.33	1.19	1.23
PRCN	1.09 ± 0.01	1.14	1.04	1.04
PRNO ₂	1.04 ± 0.02	1.04	0.988	1.04

* 部分速度係数の誤差は最大6%である。

** C-H結合当たりの速度比。

以上の結果から、置換ベンゼンは置換基の電子供与性、電子吸引性にかかわらず多少とも反応速度が増加し、その置換基効果はo/p配向である。一方、m位の部分速度係数はほぼ一定であることが確認された。これらの実験の条件による有機化合物の反応トリチウム化には置換基の極性効果および共役効果の寄与する段階が含まれていると考えられる。

表2. ベンゼンおよびピリジンの比放射能 ($\times 10^9$ dpm/mol)

Run	[1]	[2]
PRH	5.25	5.30
Py	4.10	4.15

表3. ベンゾニトリルからの安息香酸およびピリジンの比放射能 ($\times 10^9$ dpm/mol)

Run	[1]	[2]
PRCO ₂ H	5.99	5.90
Py	5.18	5.04

- 1) 滝口、森川、島村 第14回放射化学討論会 (1970年 千葉)
 2) 滝口、森川、島村 第15回放射化学討論会 (1971年 京都)

(九大理) ○矢野隆義, 中村照正, 布川徹, 大橋茂

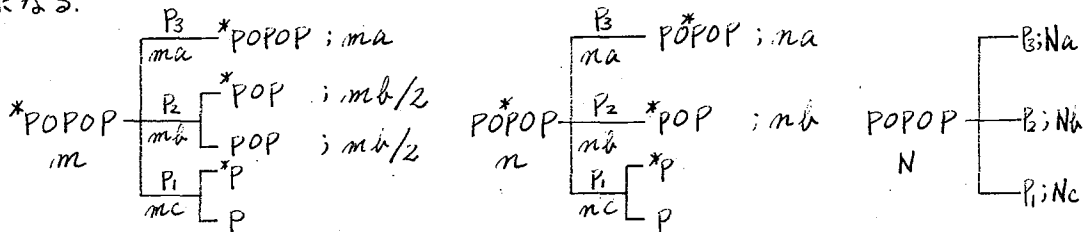
【序論】 オルトリン酸カリウム (KH_2PO_4) の結晶に熱中性子を照射すると、 $^{31}\text{P}(n, \gamma)^{32}\text{P}$ 反応により ^{32}P 反跳原子が生成する。この反跳原子は結晶内を動き回り周囲の原子と衝突や結合などの相互作用を行うことにより、種々の反跳化学種を生成する。(Fig.1)

これらの反跳生成物のうちポリリン酸塩 ($^*\text{P}_3, ^*\text{P}_4, ^*\text{P}_5 \dots$) における ^{32}P の分子内分布を調べることはホットアトムによるポリリン酸塩の生成過程を明らかにする上で重要である。

反跳ポリリン酸塩中の ^{32}P 原子の分子内分布を決定する方法の一例として、 $^*\text{P}_3$ にについて述べることにする。反跳 $^*\text{P}_3$ のうち ^{32}P が末端に存在する分子の数を m 、中心に存在する分子の数を n 、さらに carrier として加えた非放射性 P_3 の分子数と N とする。

これらの混合物を加水分解すると、ある時間には、 $[\text{P}_3]:[\text{P}_2]:[\text{P}_1] = a:b:c$ ($a+b+c=1$) となる。ただし ^{31}P と ^{32}P の同位体効果は無視しうることを仮定する。

ここで放射性 $^*\text{P}_3$ と非放射性 P_3 分子それぞれについての加水分解反応は下図のようになる。



比放射能 (S_{P_3}) を次のように定義する。

$$S_{\text{P}_3} = (m+n) / (m+n+N) = (m+n) / (m+n+N) \quad (i)$$

$$S_2 = \{(m/2) + n\} / (m + n + N) = \{(m/2) + n\} / (m + n + N) \quad (ii)$$

(i), (ii)式より

$$m/n = 2(SP_3 - SP_2) / (2SP_2 - SP_3) \quad (iii)$$

が導出される。m/nにより分子内分布が決定できることになる。同じような方法で $^{32}P_4, ^{32}P_5$ についても ^{32}P 原子の分子内分布が決定される。

【実験】

KH₂PO₄の結晶(約30mg)を原子炉(KUR, Pn-3, $\phi_{th} = 2.34 \times 10^{13} n/cm^2 \cdot sec$)でドライアイス中6分間熱中性子照射し、carrier溶液(P_1, P_2, P_3, P_4, P_5 , リン酸ナトリウムガラス($\bar{r} = 45$))に溶解する。この試料溶液を陰イオン交換樹脂BioRad AG 1X8 (100-200 mesh, Cl form)を用いてNaClで溶離し、各反跳生成物を分離する。その中で $^{32}P_3, ^{32}P_4, ^{32}P_5$ を取り出しSephadex G-10を用いて脱塩し、赤外線ランプの下で数時間加水分解を行なう。さらに陰イオン交換樹脂Dowex 1-X4 (100-200 mesh, Cl form)を用いてNaClで溶離を行ない加水分解物を分離する。分離されたフラグメントの各フラクションについて ^{32}P の放射能測定とリンの比色分析を行い比放射能を求める。

【結果】 反跳 $^{32}P_3, ^{32}P_4, ^{32}P_5$ について ^{32}P 原子の分子内分布の測定結果をFig.2に示す。この結果によれば、 ^{32}P 原子が分子のほぼ中央に位置している割合が高く、このことは $^{32}P_3$ 原子は自身を中心として両側にP-O-P結合の手をばし順次縮小していくものと思われる。しかしこのようにして生成する反跳ポリリン酸塩もハキサマー(P_6)くらいが限度で P_7 以上はほとんど生成していない。以上の結果から反跳 ^{32}P 原子によるリン酸塩結晶中に生成するホットゾーンは、反跳原子を中心として3-4個のPO₄ groupの距離を半径とする球と考えられる。

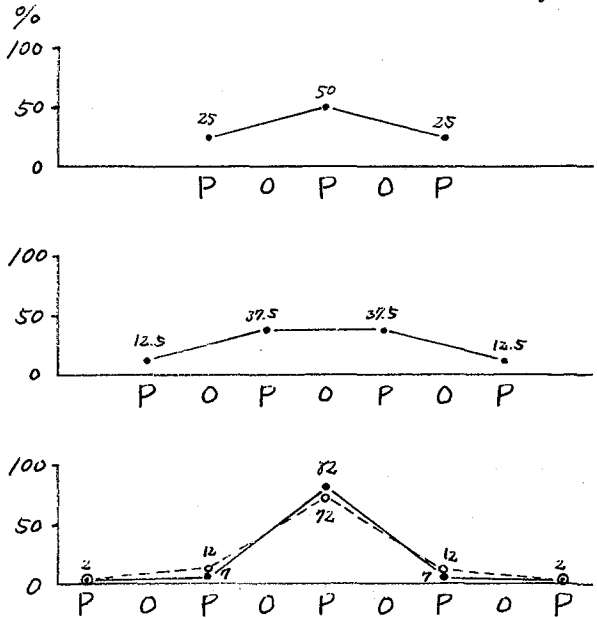


Fig. 2

核能研究所(台湾) 林清科
 ○ 東大教養 松浦二郎
 会上 小林喜光

ポリリン酸ナトリウム (NaPO_3) を原子炉中性子で照射して生ずる ^{32}P の酸化数は、既報⁽¹⁾ のように +3 と +5 がほぼ 1:1 で見だされ、照射条件、照射後の処理条件などにより標的化合物と同じく +5 に近づく。試料ガラスに添加物を加える方法、熱処理、溶解検出法などについて検討した結果について報告する。

実験の方法は既報と同じく京大原子炉による照射、イオン交換樹脂法による化学分離によった。放射線化学効果も化学的処理と吸光度法を主に使用した。⁽²⁾

照射後の熱処理による ^{32}P 生成物の酸化数の変化 $50^\circ, 100^\circ, 200^\circ, 250^\circ, 300^\circ, 400^\circ\text{C}$ において 2 min ~ 60 min の等温熱処理を行った結果では、 250°C 以下で、+5 の ^{32}P 生成物への酸化は比較的におそく、定常状態で 25% の +3 の ^{32}P が見られた (平均酸化数 +4.5)。 300°C では酸化は速かに起こり定常状態となったときには +3 の ^{32}P は見だされなかった。各温度における酸化の速さを熱処理曲線の立ちあがりの Slope から定め、アルレウス・プロットから活性化エネルギーをおめたところ、 $7\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ となった。原子炉照射では、その γ 線のイオン化作用で生ずる捕捉電子、捕捉正孔、化学結合開裂によるラジカルなど各種の酸化性、還元性の著しい中間体があり、照射後の熱処理による ^{32}P 生成物の酸化が、再結合アニーリングであるか、上記の中間体との酸化反応であるか、直ちに決定できない。

10^{20}eV/g オーダーの放射線吸収による ^{32}P 生成物の平均酸化数の変化
 ^{32}P のホットアトム化学の実験では、原子炉放射線として ^{60}Co 換算で 10^7 R ($6\cdot 10^{20}\text{eV/g}$) ほどの線量に相当する放射線効果をうける。 NaPO_3 ガラスで 10^{20}eV/g 以下の短時間炉内照射のときには、前記のように ^{32}P の酸化数の平均値は 4.0 ~ 4.1 であるが、 10^{20}eV/g を越す分オーダーの照射では、酸化数は照射時間に比例して大きくなる。たとえば、 $2\times 10^{21}\text{eV/g}$ の ^{60}Co γ 線を原子炉照射後さらに与えると酸化数は 4.5 ~ 4.6 に上昇する。また NaPO_3 ガラスに酸化性ラジカルまたは捕捉正孔と反応を起こしやすい Sb^{2+} , Mn^{2+} , I^- などを 1 原子% ほど加えて ^{32}P 生成物を分析すると、酸化数は +4 以下に抑えうることなどから、 ^{32}P 生成物の酸化数について炉内 γ 線の影響を無視することはできない。

^{32}P 酸化数の変化と正孔消失に対する熱処理温度範囲の相違 γ 線などによる NaPO_3 中にみられる正孔の濃度は、ESR シグナル強度、 $5/10\text{ m}\mu$ の光吸収

て追跡できる。 ^{32}P 生成物の化学分析からえられる ^{32}P の酸化数が照射後の熱処理で変わる温度範囲と捕捉正孔の熱ブリーチングの温度範囲とを比較した。捕捉正孔の方は 100°C で正孔濃度が速かに減少はするが定常濃度を示し、 200°C では 15 min でまったく正孔のシグナルは失われる。これは前記の ^{32}P 生成物の酸化数変化と明かに異なる温度範囲で不活性化されて消失する。また Mo^{VI} をガラスに加えて ^{60}Co の線照射したときえられる $\text{Mo}(\text{V})$ の生成物と捕捉正孔の熱処理による濃度変化をみたところ、正孔の方は $120\sim 150^\circ\text{C}$ で著しく減少するが、 $\text{Mo}(\text{V})$ の濃度は変わらない。正孔消失の活性化エネルギーを一分子反応の仮定のもとで求めると 8.5 cal mol^{-1} となった⁽²⁾。このような実験結果だけから考えると NaPO_3 ガラス中における ^{32}P 生成物は、 NaPO_3 希薄溶液($\sim 10^{-2}\text{ M}$)を中性子照射してえられる ^{32}P 生成物のような炉内 γ 線による酸化のためのリテンション増大ほど著しくなく、 10 MW 操業の原子炉で秒オーダーの照射をすると ^{32}P の放射能が平均の酸化数は変わることなく照射時間とともに直線的に増す。

照射した固体試料の溶解時における酸化還元 γ 線照射により、 NaPO_3 ガラス中に生ずる捕捉電子、捕捉正孔は、 ^{32}P 生成物の酸化還元に関与するので、その放射線化学収率を知ることは、 ^{32}P ホットアトム³の行動を観察するとき重要なデータとなるが、定量的な収率は明かにされていない。 γ 線照射した NaPO_3 ガラスを 1% KI, $0.01\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 溶液に溶解し、生ずる I_2 (または KI_3)を測定することにより、固体ガラス中に生ずる酸化性ラジカル、還元性ラジカル(電子、正孔を含む)を定量することができた。低 γ 線量領域では $G(\text{KI}_3) = 3.2$ がえられた。ただし図1に示すように、脱気した溶液にとかすと、 $G(\text{KI}_3) \cong 0.3$ となり、高 γ 線量領域では KI_3 生成量が線量の対数で増し、 G 値はずつと小さくなる。また脱気した水にとかせば、 $G(\text{KI}_3) \cong 0$ である。

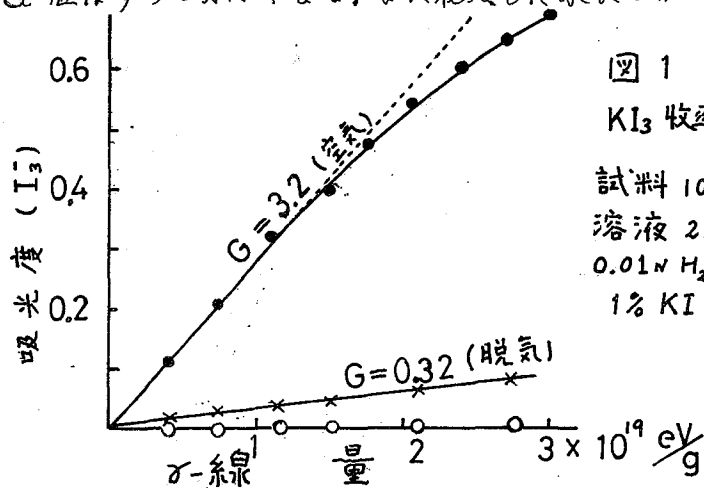


図1

KI_3 収率

試料 100 mg
溶液 25 ml
 $0.01\text{ N H}_2\text{SO}_4$
1% KI

文献
(1) T. K. Lim et al
J. Inorg. Nucl. Chem.
31, 1251 (1969),
J. Inorg. Nucl. Chem. 32
353 (1970), J. Inorg. Nucl.
Chem. 33 2281 (1971)
Bull. Chem. Soc. Japan 43
2850 (1970)
(2) Y. Kobayashi; Master
Thesis, Univ. of Tokyo
(1970)

^{119m}Te から EC 壊変により生成する ^{119}Sb の化学状態

3 A 9

(理研) ○安部静子 安部文敏 斎藤信房

テルルの核壊変の化学効果については、IT, β 壊変および (n, γ) 反応 + IT の研究があるが、テルルの EC 壊変により生成するアンチモン¹¹⁹の化学状態の研究は、まだ行われていない。そこで、二酸化テルルおよびテルル酸において、 ^{119m}Te (4.7日) の EC 壊変により生成する ^{119}Sb (38時間) の酸化状態を調べた。

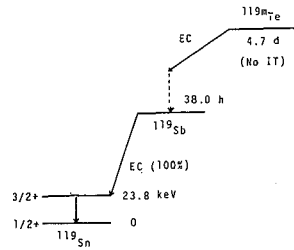


図1 ^{119m}Te の壊変図

〔実験〕

$^{119m}\text{TeO}_2, \text{H}_6^{119m}\text{TeO}_6$ の調製 理研サイクロトロンにより加速した α 粒子でスズ板を照射し、 $^{116}\text{Sn}(\alpha, n)^{119m}\text{Te}$ 反応などにより生成する ^{119m}Te を、スズターゲットより分離精製した。この ^{119m}Te を用いて $^{119m}\text{TeO}_2, \text{H}_6^{119m}\text{TeO}_6$ を合成した。これらの標識化合物を液体窒素温度、 0°C 、室温に約2週間放置した。また溶液の場合は、 0°C で保存した。

化学分離と放射能測定 TeO_2 は $\text{Sb(III)}, \text{Sb(V)}$ の担体を含む 6M HCl に溶解したのち 1.5M HCl 溶液とした。 H_6TeO_6 は担体を含む 1.5M HCl に溶解した。また、テルル酸については、溶解液の効果を調べるため再蒸留水、 KCl 水溶液への溶解も試みた。陰イオン交換法によりこれらの溶液中の Sb(III) と Sb(V) を分離した。 Sb(V) のフラクションに共存する Te(IV) または Te(VI) はその大部分を金属テルルに還元して分別したのち陰イオン交換法により、完全に除去した。各フラクションの Sb を Sb_2S_3 として沈取し、 2mm 厚さの NaI で ^{119}Sb の 23.8KeV の γ 線 + KX 線を測定した。この分離法については、 ^{124}Sb をトレーサーとして用いて、 Te(IV) または Te(VI) が共存している場合でも交換反応は無視し得るほど小さく、また $\text{Sb(III)}, \text{Sb(V)}$ がそれぞれ定量的に回収されることを確認した。

〔結果と考察〕

TeO_2 $^{119m}\text{TeO}_2$ を液体窒素温度、室温で放置した場合、それぞれ $59, 66\%$ の ^{119}Sb が Sb(III) フラクションに見いだされた。放置温度が高くなると Sb(III) フラクションの ^{119}Sb が増大する傾向が明らかである。(表1)

$H_6^{119m}TeO_6$ 固体のテルル酸を液体窒素温度, $0^\circ C$, 室温に放置した場合, ^{119}Sb の $Sb(III)$ フラクシオンへの分布はそれぞれ, 5.0, 2.2, 1.6%であった。これは $Te(VI)$ からはるかに原子価の低い $Sb(III)$ に ^{119}Sb は安定化しにくいことを示している。また保存温度が高くなると $Sb(III)$ フラクシオンの ^{119}Sb が減少する傾向が見られる。(表1)

以上の結果は, テルル酸を $Sb(V), Sb(III)$ 担体を含む 1.5 M HCl に溶解して得られたものであるが, さらに ^{119}Sb の化学分布が溶解液のちがいにより変化するかどうかを調べた。結果を表2に示す。この実験に用いた試料はすべて液体窒素温度に

表2 $H_6^{119m}TeO_6$ (液体窒素保存法) 種々の溶液に溶解した場合の ^{119}Sb の $Sb(III)$ フラクシオンへの化学分布 (%)

	1.5M HCl	H ₂ O	KCl 溶液
担体有	5.0±0.8	—	4.8 ± 0.3 (0.1M)
担体無	3.0±0.8	4.4±0.4	1.1 ± 0.4 (1M)

保存したものである。表2から溶解液の種類やアンチモン担体の有無により, ^{119}Sb の化学分布がかなり変化していることが明らかである。Sb 担体を含まない 1.5 M HCl に試料を溶解した場合, $Sb(III)$ フラクシオン ^{119}Sb の割合は 3.0% であり, 担体あるいは 1 M KCl に試料を溶解した場合には, $Sb(III)$ フラクシオンの ^{119}Sb の割合は, それぞれ, 4.4, 1.1% であった。担体を含む (1 M KCl 2ml + 1.5 M HCl 8ml) 溶液に試料を溶解した場合には, $Sb(III)$ フラクシオンの ^{119}Sb の割合は 4.8% であり, 担体があれば KCl があっても 1.5 M HCl (担体有) 溶解とはほとんど同じ結果が得られることになる。溶解により ^{119}Sb の化学分布が変化することは注目に値する。

担体を含まない溶液に試料を溶解した場合, 担体のある場合と比較して一般に $Sb(III)$ フラクシオンの ^{119}Sb の割合が小さい。これは, 溶存酸素が, 無担体の $Sb(III)$ を酸化するためではないかと考え, 溶存酸素の効果調べたが, そのような効果は認められなかった。

テルル酸溶液 テルル酸を再蒸留水, 1 M KCl 水溶液に溶解して $0^\circ C$ に約2週間保存した場合, それぞれ, 30, 9% の ^{119}Sb が $Sb(III)$ フラクシオンにみいだされた。溶液の結果は壊変により生成した ^{119}Sb の溶質, 溶媒との反応および酸化反応などがおきていて複雑であるが, 固体の場合に較べて $Sb(III)$ ができやすいことを示している。

表1 固体の $^{119m}TeO_2, H_6^{119m}TeO_6$ において EC 壊変により生成した ^{119}Sb の $Sb(III)$ フラクシオンの割合 (%)

	TeO_2	H_6TeO_6
液体窒素温度	5.9±1	5.0±0.8
$0^\circ C$	—	2.2±0.1
室温 (23±1 $^\circ C$)	6.6±3	1.6±0.2

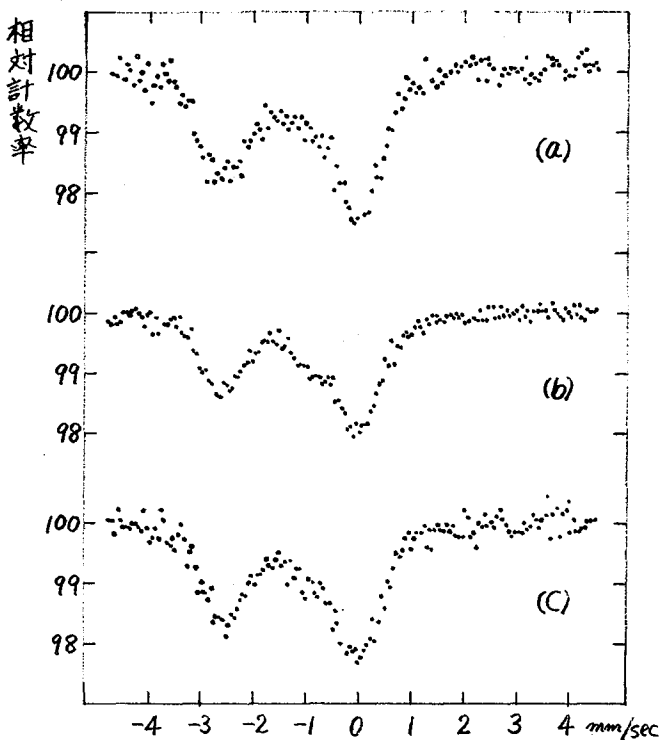
$^{57}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ および $\text{K}^{57}\text{Co}[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中において EC 壊変により生成する ^{57}Fe 原子の化学的状態の研究

(東大理)・竹田満洲雄 後藤敏子* 安田顕** 斎藤信彦

緒言 ^{57}Co から軌道電子捕獲および γ 放出により生成する ^{57}Fe 原子の核壊変後約 10^{-7} 秒後の時点における化学的状態を、メスbauer-分光法を用いることによって非破壊的に研究することができる。我々は、これまでに、プルシアンブルーと同様の構造を有する一連のシアン架橋(-Co-N≡C-M-)ポリマー錯体、 $\text{K}_x^{57}\text{Co}_m[\text{M}(\text{CN})_6]_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中において、 ^{57}Co から生成する ^{57}Fe 原子の化学状態はオ-遷移金属イオン M の差異によって影響を受けて、 $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Cr}^{\text{II}}$ では、ほとんどが Fe^{2+} イオンとして、 $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}$ では、 Fe^{3+} および若干の Fe^{2+} イオンとして、 $\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}$ では、ほとんどが Fe^{3+} イオンとして安定化していることを見い出して来た。^{1)~3)} 本研究は、同様のシアン架橋を有すると推定される $^{57}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ および $\text{K}^{57}\text{Co}[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中において、 $^{57}\text{Co}^{2+}$ から生成する ^{57}Fe 原子の化学的状態を研究することを目的とする。

実験 $^{57}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の合成 Ayers 等⁴⁾ の方法を若干変えて行なった。担体として 36 mg の $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を含む 1~2 mCi の $^{57}\text{CoCl}_2$ 水溶液 2 ml に、市販の特級 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 45 mg を溶かした水溶液 2 ml を加えて得られるピンク色の沈殿を遠心分離後、95%エチルアルコールで2回、エーテルで2回洗浄後、風乾してピンク色の化合物を得た。 $\text{K}^{57}\text{Co}[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の合成 既知の方法により、 $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$ さらにこれから $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁾ を合成した。担体として 36 mg の $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を含む 1~2 mCi の $^{57}\text{CoCl}_2$ 水溶液 2 ml に、上で合成した 110 mg の $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の水溶液 2 ml を攪拌しながら加えた。しばらく放置後、遠心分離して薄茶色の沈殿を得た。50%メチルアルコールで2回、ついで特級テトラヒドロフランで洗浄後風乾して薄茶色の $\text{K}^{57}\text{Co}[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (以後、**Ⅰ** と略記)を得た。薄茶色の化合物を五酸化リン上に放置して、緑灰色の $\text{K}^{57}\text{Co}[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 2$, **Ⅱ** と略記)を得た。また最初に得られた薄茶色の沈殿を水、50%メチルアルコールおよび特級メチルアルコールで洗浄することによっても緑灰色の化合物(**Ⅱ'**と略記)が得られた。**Ⅱ** と **Ⅱ'** はいずれも空气中に放置すると薄茶色に変色した。 メスbauer-スペクトルの測定 上記の ^{57}Co 標識化合物を線源(80°K)、 ^{57}Fe 濃縮黄血塩を吸収体(室温)として、日立-AA40型メスbauer-測定装置を用いて測定した。また、化学的構造に関する知見を得る目的で、非放射性的の標記化合物について、その粉末X線回折

赤外線吸収スペクトル, DTA および TGA 曲線の測定を行った。
結果と考察 $^{57}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}^{57}\text{Co}[\text{Mm}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の I および II のメスバウアースペクトルを、この順に、右図 (a) ~ (c) に示す。これらは類似しており、いずれも高スピンの Fe^{2+} イオン (異性体シフトは $3/1055$ 基準で約 1.4 mm/sec) が主に生成していることがわかる。さらに、(b) においてドップラー速度が正の側の吸収ピークに見られる肩は、若干の Fe^{3+} イオンに起因すると思われる。II' のメスバウアースペクトルも II (図(c)) とほぼ同様であり、薄茶色と緑灰色の標識化合物で、そのメスバウアースペクトルに顕著な差は認められない。



$^{57}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (a) および $\text{K}^{57}\text{Co}[\text{Mm}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (b, c) のメスバウアースペクトル

これらの化合物の結晶構造はまだ不明である。しかし、 $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の Gentil 等⁶⁾ の粉末X線回折の研究結果からは、これはフルシアンブルーと同様の結晶構造で $-\text{Co}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}-$ なるシアン架橋を有すると推定される。 $\text{KCo}[\text{Mm}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の粉末X線回折パターンは薄茶色・緑灰色の化合物で一致し、 $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ と同様であることから、 $\text{KCo}[\text{Mm}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ は $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ と類似の構造と推定される。従って同様のシアン架橋構造をもつ $\text{K}_2^{57}\text{Co}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ や $\text{K}^{57}\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中では、生成した ^{57}Fe 原子の多くが Fe^{3+} イオンとして安定化しているのに対して、CN基の一部をNO基に置換した $^{57}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中では主に Fe^{2+} イオンとして安定化していることは注目される。

1) 斎藤, 竹田, 鶴, 大木, 滝永 才12回放射化学討論会 (1968) 2) 竹田, 大木, 鶴, 滝永, 斎藤 理研シンポジウム "分光分析の化学への応用" (1970) 3) 斎藤, 大木, 竹田 日化才23年會 (1970) 4) J.B. Ayers and W. H. Waggoner, J. Inorg. Nucl. chem., 31, 2045 (1969) 5) F.A. Cotton, R.R. Monchamp, R.J.M. Henry and R.E. Young, ibid., 10, 28 (1959) 6) L.A. Gentil, E.J. Baran und P.J. Ayres, *ibid.*, 23b, 1264 (1969)

3 A 1 1 ^{127m}Te , ^{129m}Te と ^{131m}Te の核異性体転移とその内部転換による化学効果 及び その Decay Scheme への応用。

京大原研 西 朋太, 藤原一郎, 今西信嗣

1) ^{127m}Te または ^{129}Te をテール酸(6+)の状態にして, 塩酸溶液中に保持すると, これらの準安定核はいづれもM4軌位で夫々の基底状態に軌位するが, γ 線をほとんど放出せず, 内部転換電子を放出して崩壊する。それによって生長した基底状態核はほとんどすべて4+の状態となって, 親核から化学的に分離できる。このことは1939年 Seaborg によって明らかになって以来多くの人々によって研究された。しかし初期のG.M. カウンターによる測定では定量的な取扱いが困難で, その後のNaIの測定では定量的な取扱いがなされたが, ^{129m}Te ^{129g}Te では γ 線のスペクトルがかなり複雑で正確な結果を得ることは相当困難であろうと考えられる。そこで ^{127m}Te と ^{129m}Te からの ^{127g}Te と ^{129g}Te の分離に $\text{Ge}(\text{Li})$ を用いてしるべ過去の実験結果と比較し, Teの核異性体転移とその内部転換による化学効果で生成した基底状態の核種は-迄100%に近い効率で分離されることを判った。そこでさらに ^{131m}Te から同じ方法で ^{131g}Te を分離しその γ 線のBuild up decay をしるべ, ^{131m}Te のdecay schemeの不明の箇所や, あやまっていると思われる点を明らかにすることを試みた。

表1 実験した核種とその測定に用いた γ 線

^{127g}Te	9.4 h	β^-	417 KeV (0.27%)
^{127m}Te	109. d	IT (88.7 KeV 99.2%)	
		β^- 0.8%	657 KeV (0.004%)
^{129g}Te	69. m	β^-	460 KeV (14%)
^{129m}Te	34. d	IT (105.6 KeV, 64%)	
		β^- 36%	697 KeV (6%)
^{131g}Te	25 m	β^-	150 KeV (87.4 ± 4%)
^{131m}Te	30 h	IT (181.7 KeV, 18%)	
		β^- 82%	775 KeV (47.5%)

2) 天然のアイソトープ組成の金属テール約100 mg をKURの気送管で1時間照射し, ^{127m}Te と ^{129}Te の場合は約1ヶ月後, ^{131m}Te の場合は一日後に硝酸に溶解して, 蒼鉛酸ソーダで酸化してテール酸(6+)とし, 蒸発乾固后6 M HClに溶解し,

Cl 塩型のallowex Iのカラムを2回通過させてTe(4+)及び蒼鉛を完全に除去した。これに新しくTe(4+)の担体10mgを加えて2.3 M HClに調整し, 目的とする基底状態核種が充分平衡になるまで, 30°Cと保持した。その後Cl 塩型のallowex Iのカラムを通過させてTe(4+)を吸着させ, 少量の2.3 M HClで洗って, 通過したテール酸(6+)と洗液は SnCl_2 を加えて加熱還元し, 金属テール

ルとして54cc Ge(Li)でγ線を測定した。吸着されたTe(4+)は0.1M HClで溶解してSO₂で完全に還元して、γ線を測定した。実験した核種と測定に使用したγ線を表1に示す。

3) 分離されたTe(4+)はいづれの場合も完全に基底状態の核種のみを含まれて、¹²³Teの159keVのγ線で見ても10⁻³程度の混入が見られたが、これは分離の不完全によるものと思われる。テルル酸(6+)の試料は分離後数分以内から基底状態核種のBuild up decayを測定した。そのBuild upの状態を^{129m}Te-^{129g}Teについて表1図12、^{131m}Te-^{131g}Teについて表2図13に示す。^{127m}Teからの^{127g}Teの分離では417keVのγ線の測定で効率0.988±0.058でR. HahnのNaIによる0.984±0.022とよく一致している。これはもつと統計のよい実験を行えば100%と云う結果が得られるものと思われる。^{129m}Teからの^{129g}Teの分離は460keVのγ線で0.924±0.022で誤差の範囲から見て100%より小さくなっている。これは表1図のbuild up decayの計算機によるfittingで初期値が零であることからわかる。これは^{129m}Teが直接β崩壊する際に隣接するγ線はこのエネルギーのものがわづかに存在するたのであろうと考えられる。^{131m}Teからの^{131g}Teの分離は150keVのγ線では見かけ上0.692となってしまうが、これは表2図のBuild up decayで30%ぐらいの残留を示している。しかしこれは^{131g}Teが残留しているのではなく^{131m}Teの直接のβ崩壊のγカスケードの150keVのものが含まれているためである。このことを利用して、ITの内部転換の分岐比をもとめた所0.166±0.016となり、微弱ではあるが、181.7keVのITのγ線を測定して、これと上の結果から、内部転換係数d=17.7±3.5を得た。したがって全ITの分岐比は0.175±0.018となった。

表1図 ^{129m}Te(34d)からの^{129g}Te(69m)の460keVγ線でのBuild-up decay

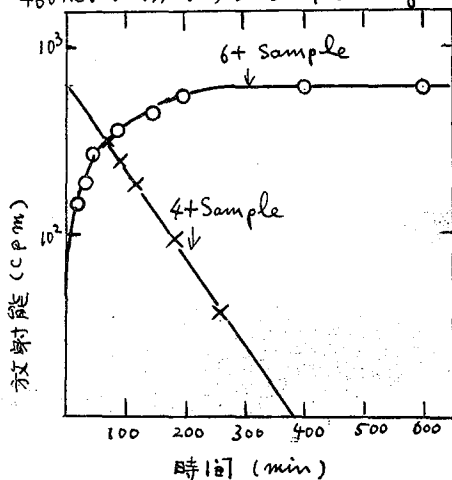
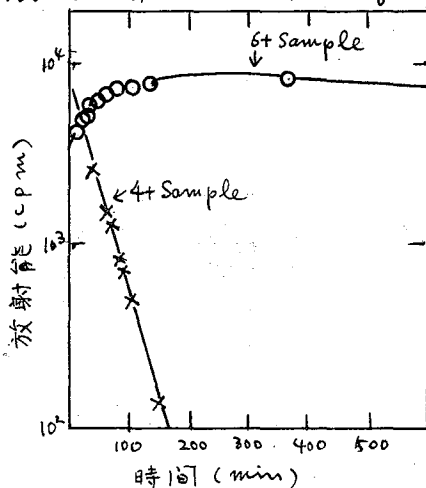


表2図 ^{131m}Te(30h)からの^{131g}Te(25m)の150keVγ線でのBuild-up decay



溶液および凍結状態におけるホットアトム化学(第5報)
 中性子照射したコバルト(III)およびクロム(III)のトリス
 アセチルアセトナト錯体のベンゼン溶液中における反応

(東大理) 富永 健・西 保夫

緒言 演者らは、中性子照射したトリスアセチルアセトナトコバルト(III)やトリスアセチルアセトナトクロム(III)のベンゼン溶液および照射したこれら錯体固体のベンゼン溶液について、溶液中のサーマル反応が、配位子(acac)と不安定な錯体を生成しやすい金属塩の添加によって有効に抑制されることを明らかにした。¹⁻³⁾その後、コバルト(III)およびクロム(III)のトリスアセチルアセトナト錯体のベンゼン溶液に、不安定な金属アセチルアセトナト錯体を添加して中性子照射すると、逆にサーマル反応が促進されることを見出された。^{4,5)}同様の効果は、固体で照射したこれら錯体のベンゼン溶液についてもみとめられた。本報では、これら金属アセチルアセトナト錯体の添加効果について報告し、これに基づいて、前報までに報告した金属塩のスカベンジャー効果の機構について考察する。

実験方法 0.2M $\text{Co}(\text{acac})_3$ および 0.5M $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ベンゼン溶液(体積は約10%のエタノールに溶解した金属アセチルアセトナト錯体を添加)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、室温で種々の時間放置し、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ の場合 0.8% 酒石酸ナトリウムカリウム-3% EDTA 水溶液(0.007M Co^{2+} 担体を含む)、 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ の場合は 0.3M シュウ酸水溶液(0.01M Cr^{3+} 担体を含む)を用いて浮遊抽出法により分離を行ない⁶⁰Co, ⁵¹Cr のリテンション値を求めた。¹⁻³⁾ 固体の $\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{Cr}(\text{acac})_3$

はドライアイス温度で5分間照射したのち、金属アセチルアセトナト錯体を含むベンゼン溶液(10%のエタノールを含む)に溶解し、一定温度で種々の時間放置してから同様に分離を行った。

結果 (1) 図1に示すように、予め金属アセチルアセトナト錯体を添加した $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ベンゼン溶液を照射すると、⁵¹Cr リテンション値は放置時間とともに増大するが、Fe, Ni, Mg のアセチルアセトナ

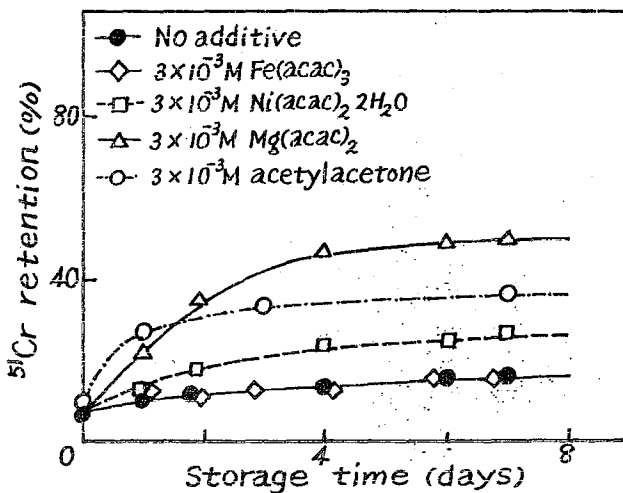
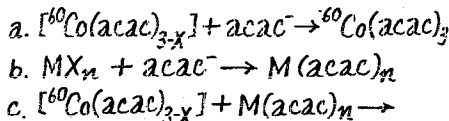


図1. 照射した0.5M $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ベンゼン溶液の添加物効果

ト錯体の順に増加は急になる。これは、溶液中のサーマル反応がこれらの添加物により促進されたことを示している。Co(acac)₃ ベンゼン溶液についても同様の結果が得られた(図2)。さらに、金属塩のスカベンジャー効果の大きさはそのアセチルアセトナト錯体の安定度と相関があり、安定度の小さい錯体をつくる金属塩のスカベンジャー効果は溶液中で放置すると見かけ上低下することを報告したが³⁾、本報の結果とあわせてこれらの添加物効果の極端を説明するには、



などの反応が考えられる。本報の結果はc.の反応の寄与を示唆する。

(2) 固体を照射したCo(acac)₃をベンゼン溶液とし、30°Cで放置した際の⁶⁰Coリテンション値の経時変化に対する添加物効果を図3に示す。これは上記の照射溶液の結果と同様の傾向を示している。

溶液の温度を高く保ち経時変化と比較すると、いずれの金属アセチルアセトナト錯体添加の場合も、リテンション値の増加がより速かつなり、プラトーの値も高くなる。Fe(acac)₃を添加した場合は、温度の上昇に伴い他の添加物とやや異った挙動がみとめられた。固体を照射したCr(acac)₃のベンゼン溶液についてもほぼ同様の結果が得られた。

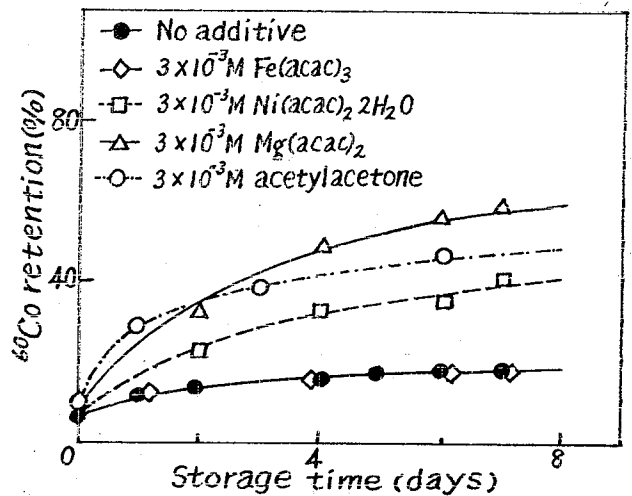


図2. 照射した0.2M Co(acac)₃ベンゼン溶液の添加物効果

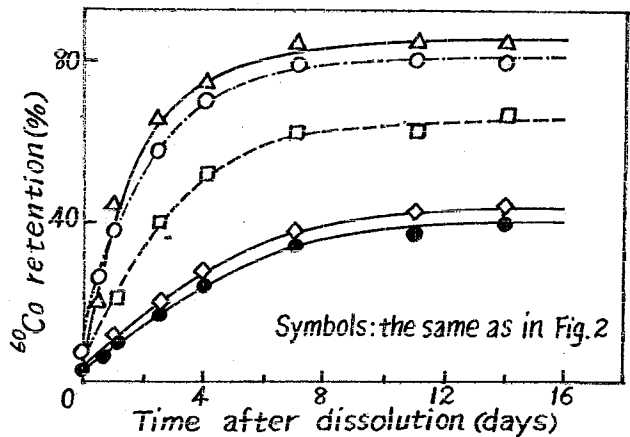


図3. 固体を照射したCo(acac)₃の溶解後の添加物効果

- 1) T. Tominaga, K. Fujiwara, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 2279 (1970).
- 2) T. Tominaga, T. Sakai, K. Fujiwara, ibid., **44**, 3036 (1971).
- 3) T. Tominaga, Y. Nishi, Radiochem. Radioanal. Lett., **8**, 151 (1971).
- 4) T. Tominaga, Y. Nishi, Bull. Chem. Soc. Japan, **45** (No. 9), in press.
- 5) T. Tominaga, Y. Nishi, Radiochem. Radioanal. Lett., 投稿中.

メスバウアー効果によるいくつかの Fe(II)-Triphenylphosphine
oxide と Fe(II)-Pyridine N-oxide 錯体の
化学構造について

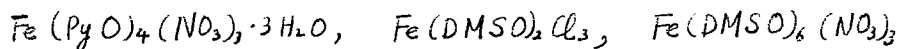
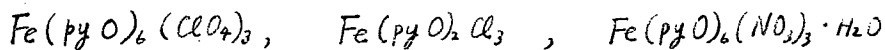
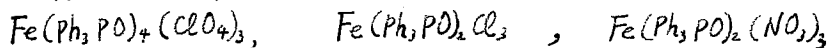
(九大理) 前田米蔵 高島良正

(目的)

triphenylphosphine oxide と pyridine N-oxide を配位子とする錯体は
いろいろな化学構造をとることが知られている。酸素のみで配位するこれらの
錯体の電子スペクトルは吸収が弱く、また伝導度を調べてもきつちりした値には
ならず、その化学構造については疑問がもたれていた。そこで我々は
Dimethylsulfoxide 錯体のうち化学構造が明らかにされたものを参照してメスバ
ウアースペクトルを測定し、これらいくつかの錯体の化学構造を推定した。
さらに酸素のみで配位する錯体のアイソマーシフトを系統的に調べ化学構造を推
定する基礎的なデータを得ることを目的とする。

(実験)

triphenylphosphine oxide (Ph_3PO) は triphenylphosphine を四塩化炭素に溶か
しドライアイス温度にして N_2O_4 で酸化して得た。Dimethylsulfoxide (DMSO)
は市販のものを用いた。錯体はいずれもエタールアルコール溶液から析出させた。
脱水剤として 2,2'-ジメトキシプロパンを鉄塩溶液におらかじめ加えておいて合成
を行なった。析出した錯体は五酸化リンを含む真空デシケータ中で乾燥させ試料
に供した。合成した試料は次のとおりで、triphenylphosphine oxide 錯体の合成に
は濃縮鉄を使用した。



(結果と考察)

メスバウアースペクトルから得られたデータを表 1 に示す。赤外スペクトルか
ら、上記試料の ClO_4^- は配位していないと考えられる。 NO_3^- は $\text{Fe}(\text{Ph}_3\text{PO})_2(\text{NO}_3)_3$
を除く他の試料については配位していない。

FeL_2Cl_3 型の上記の種の錯体は $[\text{FeL}_4\text{Cl}_2]\text{FeCl}_4$ なのか、 $[\text{FeL}_2\text{Cl}_2]^+\text{Cl}^-$ の
のが議論の分れるところであったが、 $\text{Fe}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_3$ については F. A. Cotton

らにより前者の化学構造を持つことがX線回折から明らかになった。ところがメスバウアースペクトルは0.6 mm/secのアイソマーシフトをもつ単一の吸収のみを示す。FeCl₄⁻による吸収は0.54 mm/sec付近にあることが従来から知られており、ClがOに置き換わるとアイソマーシフトが大きくなるので0.60 mm/secという値は[Fe(DMSO)₄Cl₂]⁺Clによる吸収と似たほうが良いように思われるが、F. A. Cotton らによるX線回折のデータによればFeCl₄⁻のFeに対して与えられたthermal parameterが異常に大きいので、FeCl₄⁻のメスバウアー吸収は無及跳分率(recoilless fraction)が小さいための吸収が現われなかったものと考えられる。

従って0.6 mm/sec.の吸収は[Fe(DMSO)₄Cl₂]⁺による吸収であり、

表1 Mössbauer data (mm/sec)

Sample	Temp.	Liquid H temp.		Room temp.	
		ΔE ₀	δ ₁₁ [*]	ΔE ₀	δ ₁₁ [*]
[Fe(Ph ₃ PO) ₄](ClO ₄) ₃		0	0.77		No abs.
Fe(Ph ₃ PO) ₂ Cl ₂		0	0.40		"
Fe(Ph ₃ PO) ₂ (NO ₃) ₃		0.75	0.75		"
Fe(PyO) ₂ Cl ₂		0	0.40	0	0.55
Fe(PyO) ₆ (NO ₃) ₃ ·H ₂ O		0	0.58	0	0.58
Fe(PyO) ₄ (NO ₃) ₃ ·3H ₂ O		0	0.72		No abs.
Fe(PyO) ₆ (ClO ₄) ₃			No abs.	0.64	0.52
Fe(DMSO) ₂ Cl ₂		0	0.60	0	0.56
[Fe(DMSO) ₄](ClO ₄) ₃ ·DMSO			No abs.		No abs.
Fe(DMSO) ₆ (NO ₃) ₃		0	0.48		No abs.
KFeCl ₄		0	0.54		

* アイソマーシフト δ₁₁は Sodium Nitroprusside からのシフトとして計算してある。

アイソマーシフトの値と六配位と考えられる位置にあること、これら三つの錯体はいずれも370~380 cm⁻¹に四配位のFe-Clの伸縮振動があることより、これら二核錯体の構造を強く支持している。

[Fe(Ph₃PO)₄](ClO₄)₃は赤外スペク

トルからClO₄⁻の配位はみられず0.77 mm/secという大きいアイソマーシフトはtetrahedral structureよりtetragonal structureを支持するように考えられる。四核子分装は吸収が弱くブロードのためには分解できなかったものと考えられる。Fe(Ph₃PO)₂(NO₃)₃はS.A.Cotton らによる伝導度測定においてもイオン解離していないこと、赤外スペクトルにイオン性NO₃⁻による吸収がみられないこと、メスバウアースペクトルに分裂のあることなどより五配位構造が推定されるが三角ピラミッドが四角ピラミッド構造かはこれらのデータでは明らかでない。

Fe(PyO)₄(NO₃)₃·3H₂Oは配位したH₂Oによる約1700 cm⁻¹のブロードな吸収がみられ、NO₃⁻の配位による吸収はみられないことから、2H₂Oが配位し、[Fe(PyO)₄(2H₂O)·(NO₃)₃·H₂O]ではないかと推定される。

○(九大理) 高島良正・(愛媛大工) 中山祐輔

目的。

多環芳香族化合物—塩化鉄(II)の分子間化合物のなかで、今回はとくにアントラセン—鉄およびピレン—鉄錯体の放射線分解および熱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、熱分解と放射線分解の違い、反応機構などを明らかにし、かつその放射線分解反応が高ガンマ線量の測定に利用できるかどうかを確かめるのを目的とする。

方法。

多環芳香族化合物—塩化鉄(II)分子間化合物は有機化合物をベンゼンに、塩化鉄(III)をエーテルに溶かし、兩者を混合し、溶媒を少し蒸発させて沈殿を析出させる。沈殿は集めて窒素気流中乾燥し、真空デシケータ中に保存する。

放射線分解には4000 Ci ココバルト 60 照射装置を利用し、照射試料は窒素雰囲気中でアルミ皿とマイラー箔を用いて密封したものを用いた。γ線源の線量較正はFricke線量計で行ない、照射量は照射時間も変えて変化させた。

熱分解の実験は特殊な真空加熱炉を用いて行なった。加熱炉中で一定温度に加熱しながらメスバウアースペクトルを測定した。

試料や生成物同定の補助的手段として赤外スペクトルや可視・紫外スペクトルの測定を行ない、また熱分解の全貌を知つたため熱分析も行なった。

結果と考察。

これらの多環芳香族化合物—塩化鉄(II)分子間化合物は、一定組成のものも得られなく調製条件により変化する。調製条件を決めればほぼ一定組成のものも得られ、有機物：無機物の比は1：1または1：2になる。調製するとき無機物に無水塩化鉄(II)を用いても分子間化合物が生成するときには、鉄は二価鉄に変化し、同時にHClの発生がみられる。沈殿は青黒色で分離直後は必ずかにHClを発生しているため、窒素気流中十分乾燥したものを試料としなければならない。

試料の熱分解や放射線分解の挙動はアントラセン—鉄錯体の場合もピレン—鉄錯体の場合もかなり良く似ている。例としてアントラセン—鉄錯体のγ線照射試料および加熱試料のメスバウアースペクトルの一部を圖1および圖2に示した。

放射線分解実験は 4.09×10^5 rad/hrで行なったが、アントラセン—鉄錯体中の二価鉄の四極子分裂ピークは照射量の増大とともに、四極子分裂値のより大きい別種のものに起因するピークに変わり、結局的には三価鉄化合物のピークにな

図1. アントラセン-鉄錯体の放射線分解

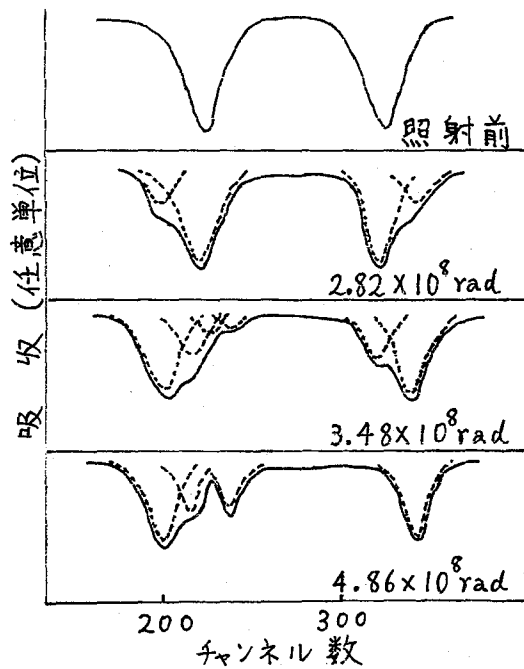
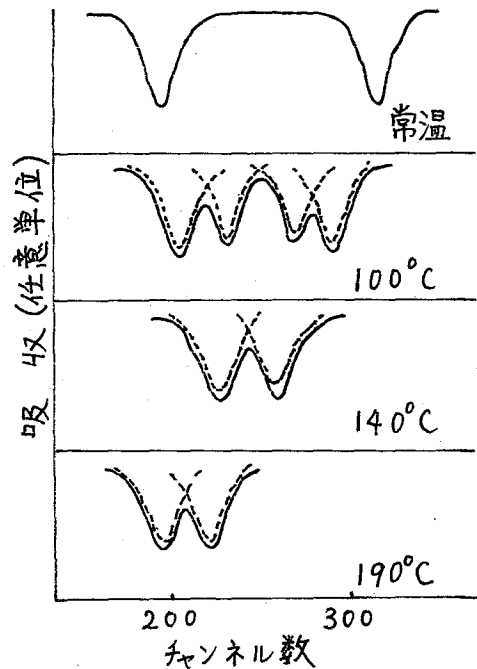


図2. アントラセン-鉄錯体の熱分解



3. この最終生成物は無水塩化オニ鉄と考えられる。密封試料と非密封試料と比較すると、密封試料では $\sim 10^8 \text{ rad}$ にならないと変化が生じないが、非密封試料では $\sim 10^7 \text{ rad}$ から変化が起り $2 \times 10^8 \text{ rad}$ で三価鉄に変わってしまう。これは試料が吸湿性のため、空気中の水分をとり、水の放射線生成物が影響するからと考えられる。照射生成物である三価鉄を、元の鉄の総量の%で表わし、それと吸収線量の関係を図示すればほぼ直線関係となり、これらの化合物が高線量測定に利用できることがわかった。

熱分解の実験によれば 60°C 程度から四極子分裂の著しく小さい別種の二価鉄化合物のピークが現われ、 $130\sim 140^\circ\text{C}$ では完全にそれに变化する。これは試料結晶内の相転移によるもので、加熱により対稱性のきわめて良い二価鉄化合物に変化したものと解釈される。さらに $180\sim 190^\circ\text{C}$ に加熱すると二価鉄化合物のピークはなくなり、三価鉄化合物のピークに変わりが、これは放射線照射の際の最終生成物である無水塩化鉄の吸収ピークに一致する。

$^{119}\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ をドーピングした $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$,
および $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ における反跳エネルギーの伝わり方

(東京都立大理・お茶の水女子大理) °佐野 博敏・武藤 淑子

1. 目的。メスバウアースペクトルの強度に反映される無反跳分率の大きさは、主として分子間の相互作用についての情報を与える。従来われわれは純物質について無反跳分率に関する諸因子をしらべてきたが、メスバウアー線源を用いるホットアトム化学の研究の基礎的検討のために、混晶を用いた場合のホスト化合物の無反跳分率への影響を研究した。すなわち、ホスト化学種と異なる化学種としてメスバウアー核がドーピングされた場合の無反跳分率の変化の有無、およびその程度を知るのが本研究の目的である。

2. 実験方法。テトラフェニルゲルマニウム $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、テトラフェニルスズ $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、およびテトラフェニル鉛 $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ は、互いに同形の結晶を与え、さらに $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ についてはすでにくわしい無反跳分率の測定を報告してあるので、¹⁾ これらの混晶を今回の研究対象とした。

まず、同位体濃縮された ^{119}Sn 金属を臭素と反応させて $^{119}\text{SnBr}_4$ とし、これをフェニル・グリニヤール試薬で処理して、 ^{119}Sn でラベルした $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ を合成した。これを重量で各 9% 含むように $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ または $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ と粉末で混合し、封管中で約 300°C において熔融したのを冷却して混晶とした。混晶として均一に分散しているかどうかは、市販品の $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ の 1~10% を $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ および $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ と混合したもの、および上記のように処理したものについて X 線粉末回折像をとり比較してしらべた。その結果、熔融処理したものはホスト化合物の回折像を示し、混合物の像を示さないことがわかった。混晶と考えてよいことが確かめられた。なお $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ についてはこれが ^{119}Sn を 8.58% 含むので、市販品をそのまま試料として用い、他の混晶試料と比較した。

メスバウアースペクトルは、 $\text{Ba}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ 線源を用い、正負の極性の放射線吸収で等加速反跳動により得られる 2 種のスペクトルを鏡像として重ね合わせて、その面積強度から無反跳分率を算出した。測定温度範囲は $78 \sim 295^\circ\text{K}$ で、いろいろの冷却剤を用いて一定温度とした。

3. 結果 それぞれの試料について得られた無反跳分率の温度依存性を次ページの図に示した。これからわかるように、 $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ の無反跳分率は、 $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ または $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ にドーピングされた $^{119}\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ の他よりもいさじく高い値を示している。

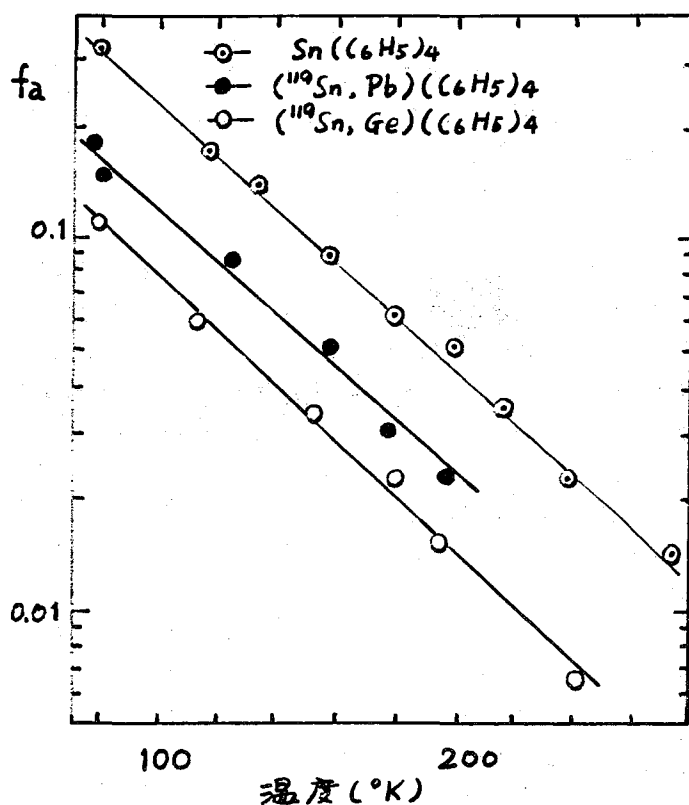
従来のドーパされたメスバウアー原子の無反跳分布の研究はすべて合金などの系であり、また理論的考察ではドーパされたメスバウアー原子の無反跳分布はホスト化学種(物質)の格子力学的性質を反映するという説、およびホストには無関係にドーパされたメスバウアー化学種からなる固体の格子力学的性質を示すという説がある。本研究で得られた結果は上記理論のいずれでも説明されない。すなわち、前者によれば格子力学的性質は $Ge(C_6H_5)_4$, $Sn(C_6H_5)_4$, $Pb(C_6H_5)_4$ の順に変化するところが予想され、後者によれば無反跳分布はすべて一致すると予想されるからである。

この場合、分子間相互作用はいずれもテトラフェニル金属間ではほぼ同じと考慮されるので、結果の説明には上述の理論以外の考えを導入しなくてはならない。

たとえば、メスバウアー共鳴原子がそれにとりまわりの隣接原子または分子に、弾性衝突的に移動させるとすれば、反跳原子(分子)と質量の近い隣接原子(分子)の間でのエネルギー移動が最も効率よく行われる。反跳エネルギーが弾性的に隣接原子(分子)を通して有効に固体全体に移動できれば、メスバウアー原子(分子)の振動励起(反跳損失)に消

費される確率は減少するので、無反跳分布は大きいと考えられる。 $Sn(C_6H_5)_4$ をホストとする場合がこれに相当すると云えるが、なお結論とするには多くの同様の研究が必要である。いずれにしても、ホストと異なる化学種の無反跳分布に差のある別の原因を、ホットアトム化学の研究においても注意すべきである。

1) H. A. Stöckler, H. Sano, and R. H. Herber, J. Chem. Phys. 47, 1567 (1967).



ホットイオンのESR (第17報)

3 A 1 6

無機鉛体照射生成物中の不安定原子種の検出 (II)

(東大理)

磯谷順一 山崎 和 藤原鎮男

溶媒抽出法、メスバウアー分光法等を用いた金属鉛体のホットアトム効果及び放射線化学効果の研究は多数行われている。我々は前回の放射化学討論会で、ESRを用いることにより、無機鉛体照射生成物の研究に、特に不安定原子種の検出において有用な情報を得られることを報告した。

γ 線や電子線、X線を照射した無機鉛体中に生成する、母鉛体と酸化数の異なる不安定な金属鉛体は、藤原によりホットイオンと名づけられた。¹⁾ ホットイオンは、酸化数が変化したにもかかわらず、母鉛体の結晶場がほぼ保持されていることに特徴がある。

本研究ではESRを用いて、 γ 線を照射した四酢酸鉛 $Pb(IV)(CH_3COO)_4$ 中に生成した常磁性の $Pb(III)$ ホットイオンを検出した。粉末試料に $log N_2$ 温度で ^{60}Co γ 線 (線量 $1 \times 10^6 R$) を照射し、ひき置き $log N_2$ 温度でESRを測定した (X band, 100 kHz 磁場変調)。共鳴磁場の測定には 1H 及び 7Li NMRを用いた。試料は照射によって褐色に着色するか、 $log N_2$ よりとりだすと、すみやかに退色し、それとともにESRシグナルも消失する。

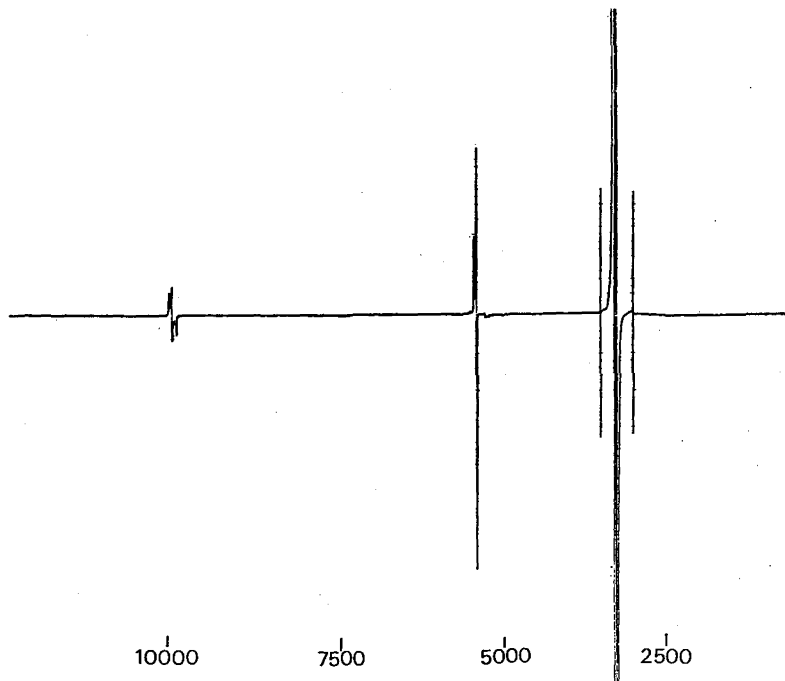
$Pb(III)$ イオンは $(5d)^{10} (6s)^1$ の電子配置をもつ。図に示した $^{207}Pb(III)$ (存在度 21.6%, $I=1/2$) のESRスペクトルは、hyper-fine interaction が大きい ($\sim 1.2 cm^{-1}$)、 g が 2 に近い、線巾が狭いなどの特徴をもつ。hyper-fine interaction が大きいために、電子スピンの核スピンは強く結合しており ($F = S + I$)、 ~ 5450 gauss、 ~ 10000 gauss のシグナルは、それぞれ ($F=1, M_F=-1$) \leftrightarrow ($F=1, M_F=0$) および ($F=1, M_F=0$) \leftrightarrow ($F=1, M_F=+1$) の遷移と同定される。その他のシグナルは、核スピンのない Pb 同位体のホットイオン、配位子のラジカル、照射により試料管に生じた glass defect 及び水素原子種である。

スピンハミルトニアン

$$H = \beta H \cdot g \cdot S + S \cdot A \cdot I + g_N \beta_N I \cdot H$$

を用いて解析した結果、 γ 線を照射した四酢酸鉛中に生成した $^{207}Pb(III)$ complex に対するESRパラメータは

$$\begin{aligned} g_x &= 2.0070 \pm 0.0010 & A_x/g_x\beta &= 12833 \pm 10 \text{ gauss} \\ g_y &= 2.0084 \pm 0.0010 & A_y/g_y\beta &= 12841 \pm 10 \text{ gauss} \\ g_z &= 2.0042 \pm 0.0010 & A_z/g_z\beta &= 12868 \pm 10 \text{ gauss} \end{aligned}$$



(図) γ線を照射した四酢酸鉛粉末のESRスペクトル (X Band, 77°K)

となる。

我々の研究室でなされたESRによるホットイオンの研究としては、Pd(II): Pd(II) complex⁽²⁾、Ce(II): Ce(II) complex⁽¹⁾、Zn(II): $K_2Zn(CN)_4$ ⁽³⁾、Cd(II): $K_2Cd(CN)_4$ ⁽³⁾、Hg(II): $K_2Hg(CN)_4$ ⁽³⁾、Ni(II): Ni(II) complex⁽⁴⁾、Pt(II)、 Ph_4AsTCO_4 ⁽⁵⁾、および $Cu(II): K_3Cu(CN)_4$ ⁽⁶⁾ がある。

(1) S. Fujiwara, T. Watanabe, H. Tadano

J. Coord. Chem. 1, 195 (1971)

(2) S. Fujiwara, M. Nakamura

J. Chem. Phys. 52, 6299 (1970), *ibid* 54, 3378 (1971)

J. Coord. Chem. 1, 221 (1971)

(3) J. Isoya, S. Fujiwara

Bull. Chem. Soc. Japan 45, 2182 (1972)

(4) 天野力、渡部徳子、藤原鎮男 第20回錯塩化学討論会(東京)講演

(5) 磯行順一、藤原鎮男 第11回ESR討論会(金沢)講演予定

(6) 磯行順一、渡部徳子、藤原鎮男 第22回錯塩化学討論会(大阪)講演予定

