B 会 場

1B-1

水系における反跳^{32}P原子の化学反応
—水分子の還元性についての—考察—

小林慎江・高田実弥・木曽義之

各種りん酸ないしりん酸塩（$M_mH_{m'}PO_n$；$M=Na$またはK，m，$m'=0\sim3$，$m+m'=3$，$n=2\sim4$）—水系における反跳^{32}P原子の化学的挙動は、模式的に図1のようにまとめられ、化学反応は①～④に大別することができる。この中で、③は最終生成物の^{32}Pの酸化数を高くする効果を持つことを報告して来た。しかし、被爆γ-線量の低い条件下で熱中性子照射を行なったり、1%量以下のH_3PO_2（$\overset{5}{P}$）を添加して反跳生成物の酸化を防止する配慮を行なった実験結果からは、水分子は^{32}Pの最終化学形の酸化数を低くする効果を持つことが確認されている。たとえば、H_3PO_4（$\overset{5}{P}$）$-H_2O$（$H_2O/P=3.7\times10^2$）の系における$^{32}\overset{1}{P}$収率は65%にも達する。④は系内にプロトン（水素）を生成する反応であり、水の示す還元性に何らかの寄与を持つことが期待される。そこで、KURの（速中性子束ϕ_f／熱中性子束ϕ_{th}）比の異なった照射位置で照射を行ない、この比が反跳^{32}Pの酸化数に及ぼす効果を検討した。また、中性子のHとDに対する散乱断面積の差に着目し、D_2Oの系においても実験を行ない、H_2Oの系の結果と比較した。さらに、各照射位置で^{18}O-濃縮水を照射し、$^{18}O(p,n)^{18}F$，$^{16}O(p,\alpha)^{13}N$（E_{th}は各々5MeVと10MeV）を用いて陽子束を測定し、^{32}Pの酸化数の結果の考察に供した。

〔結果〕表IにKURのE-2照射孔ならびにPn-3の速中性子束から計算した陽子束，実験的に求めた10MeVおよび5MeV以上のenergyの陽子束，$H_2O/P=10$の系を照射した時に1g当り毎秒生じる^{32}Pの数を示す。Pn-3においては^{32}Pの約10^4倍、E-2においても3.5×10^2倍の水素が生成されている。各々の照射孔で$\overset{5}{P}-H_2O$系を照射した時の結果を図2(A)に示す。ϕ_f/ϕ_{th}比の低いE-2孔で照射した場合に生成される$\overset{5}{P}$成分は、ϕ_f/ϕ_{th}比の高いPn-3照射では生成されていない。また反跳^{32}Pの最終化学形における平均酸化数もPn-3照射の方が低い。これらの結果は、速中性子により水分子から系内に弾き出されたプロトンが、^{32}Pの酸化数を低くすることにある程度寄与していることを示している。さらに$\overset{5}{P}-H_2O$系，$\overset{5}{P}-D_2O$系の結果を図2(B)に示す。Σ_sの低いD_2O系における^{32}Pの平均酸化数は対応するH_2O系のそれより高く、やはり速中性子が^{32}Pの酸化数を低くする方向に作用していることを示唆している。

表 I.　Proton Flux (p/cm$_2$·sec)

Irra. Position	(E>10 MeV)	(E>5 MeV)	Calculated	^{32}P born/g·sec (H_2O/P=10)	Ratio
Pn-3	$7.0\cdot10^6$	$1.2\cdot10^8$	$2.5\cdot10^{13}$	$2.7\cdot10^9$	$9.0\cdot10^3$
E-2	$9.8\cdot10^3$	$8.8\cdot10^5$	$3.3\cdot10^9$	$9.3\cdot10^6$	$3.5\cdot10^2$

Irradiation of ^{1}P and ^{5}P in Aqueous Solution

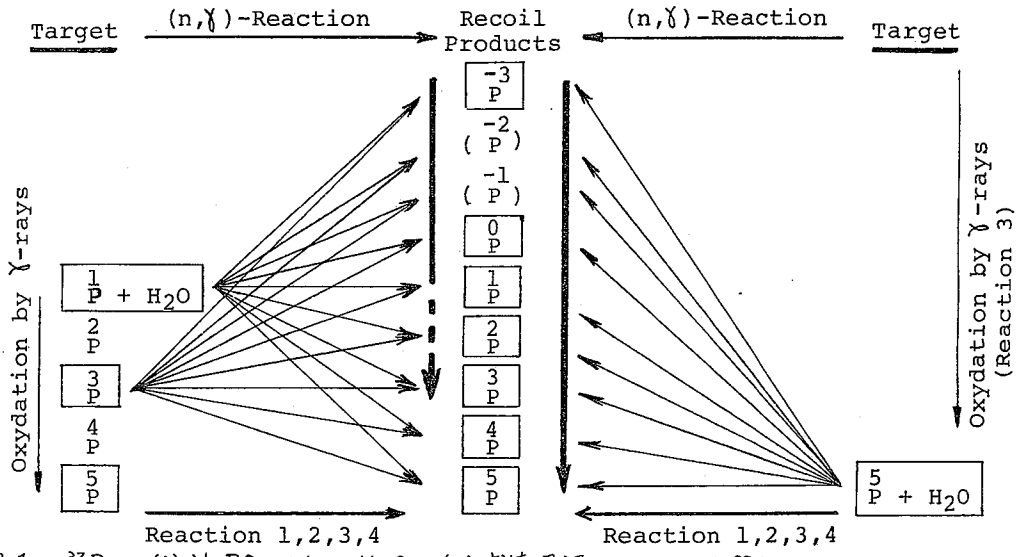
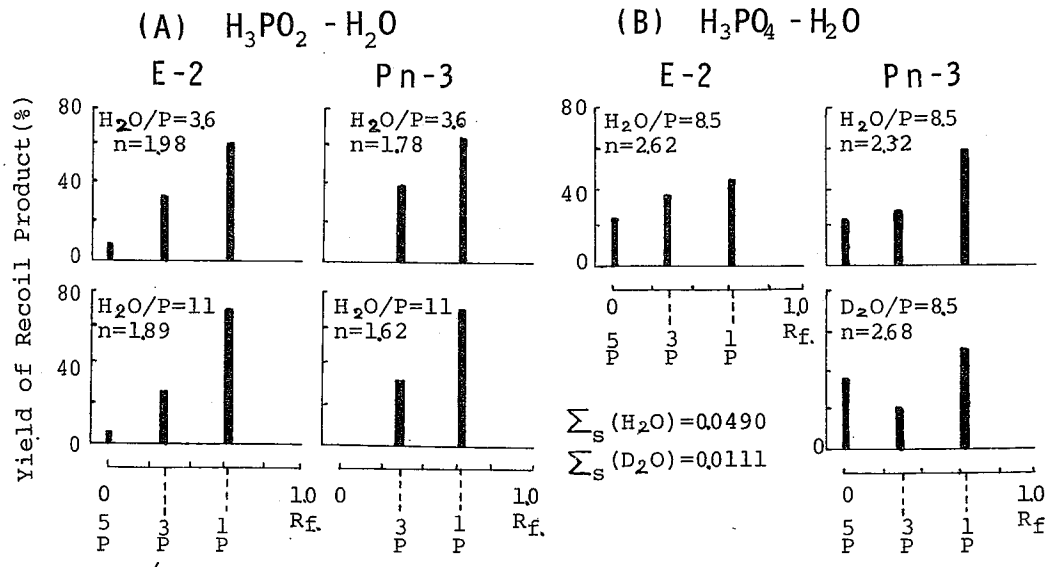


図1：^{32}Pと (1) H_3PO_4またはH_2O，(2)減速過程において反跳^{32}PによりH_3PO_4またはH_2Oから生成したラジカル，(3)原子炉内のγ線によってH_3PO_4またはH_2Oから生成したラジカル，(4)速中性子によってH_2Oから生成されたプロトン(水素)，との反応

図2：速中性子の影響



$$\text{Rel.}\ \frac{\phi_{fast}}{\phi_{th}} = 1$$

1B-2　　リン酸塩ガラスのホットアトム化学

東大教養　松浦二郎　○林清科　小林喜光

数年来縮合リン酸塩の原子炉照射による反跳^{32}Pの挙動を調べた結果；固相と水溶液系では反跳^{32}P生成物の酸化状態が著しく異る。水溶液系ではかなり多量の一價の次亜リン酸化学種が検出され反跳^{32}Pはほぼ+2の平均酸化数を示す。一方固相では逆に五價のオルトリン酸化学種が多量に検出され+4前後の平均酸化数を示す。此れは母標的物質の剛性のちがい並びに反跳^{32}Pを包囲する媒体の相違によるものと考えられる。固相標的の場合，欠陥の少い結晶系と欠陥の多い非晶系とで結果も著しく異る，結晶系の場合反跳^{32}Pはほとんど五價のオルトリン酸化学種（$\overset{5}{P}$）として検出され炉内放射線の影響も少い，しかし非晶系の場合四割近くの^{32}Pが三價の亜リン酸化学種（$\overset{3}{P}$）として検出されガラス自身は放射線のため色中心を生成し褐色となる。

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

図1より；(a) 5 mole%ドープの場合$\overset{3}{P}$の収量は照射時間と共に一直線に増加し純グラハム塩よりも高い収量を示す，又スペクトルでは510 mμの吸収なく370 mμのI_2^-に相当する吸収示している。(b) 3 mole%ドープの場合(b)曲線で示した様に折点迄は(a)の様に$\overset{3}{P}$生成量の減少がみられないが照射時間が此れより長くなると減少し純グラハム塩よりも収量が低くなる，一方スペクトルも折点迄は510 mμの吸収がなくI_2^-のprecursorと見なせる（$I+I^-$）の吸収（330 mμにshift）を示すがその後は褐色をおびた510 mμの吸収を示す。(c) 0.8 mole%ドープの場合は早期から$\overset{3}{P}$の収量が純グラハム塩よりも低く，又スペクトルも510 mμの吸収を示すが純グラハム塩よりもO.D.が低い。

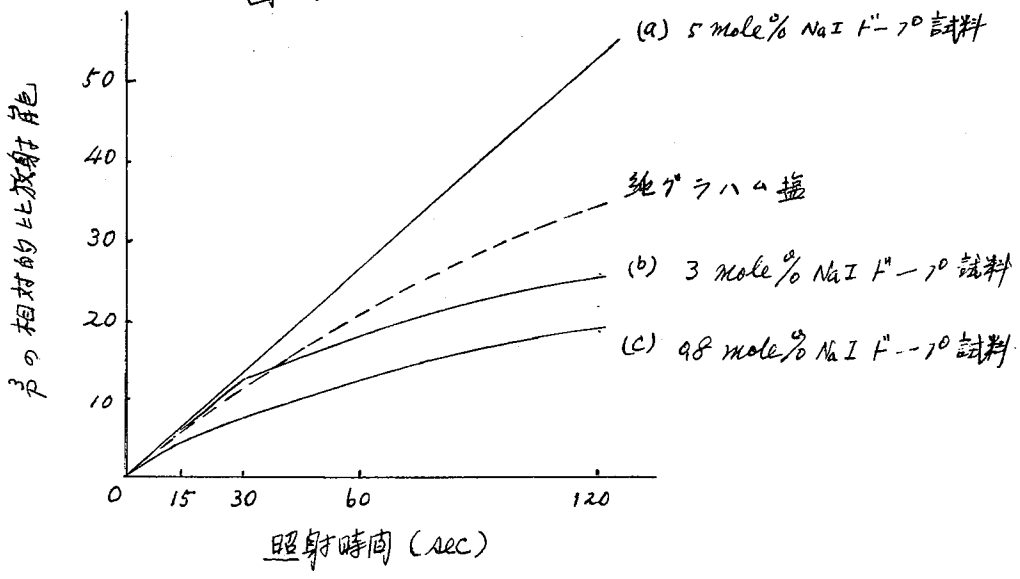
以上の結果より一般に考えられる反応はまず$^{31}P(n,\gamma)^{32}P$反応で最終的に$\overset{3}{P}$に相当する^{32}Pが生成し，Matrix $\longrightarrow h^+ + e^-$反応で$h^+$が出来る。$\overset{3}{P}$と$h^+$が生成されたら次の反応が考えられる：

$$h^+ + I^- \xrightarrow{k_1} I^0 \qquad (1)$$
$$I^0 + p^3 \xrightarrow{k_2} p^4 + I^- \qquad (2)$$
$$h^+ + p^3 \xrightarrow{k_3} p^4 \qquad (3)$$
$$I^0 + I^- \xrightarrow{k_4} I_2^- \text{ or } (I + I^-) \qquad (4)$$

反応速度は $k_1 \equiv k_2 \gg k_3$ の順で k_4 は(1)(2)(3)の反応に関係なく一番速い。したがって，(a) 5 mole% 以上も I^- が存在した場合，(1)と(4)の反応がおこり h^+ は $2I^-$ によって I_2^- となり安定化し p^3 の酸化作用に干渉せず，p^3 は照射時間と共に一直線に増加する。(b) 3 mole% ドープ試料では I^- 濃度が恰度境界領域にあたり，dose の大い時点では(1)と(4)の反応がおこり p^3 生成量の減少が見られず但し(a)のように I_2^- の安定生成物が出来ずその Precursor 的な $(I + I^-)$ が生じよって dose が大きくなると I^0 が I^- よりも蓄積され(2)の反応がおこる，即(1)(4)の反応から(1)(2)の反応に変り p^3 の収量が著しく減少する。(c) 0.8 mole% のような低い I^- 濃度では早期から(1)と(2)の反応が cyclic におこり照射まもなくして p^3 の生成量が純グラハム塩よりも全般的に低くなる。

(3)の反応は純グラハム塩の曲線からも明らかの様に dose の低い時点ではおこらないが dose が高くなると，即照射時間が長くなると I^- の濃度に関係なくおこるべきであるが，現実験の dose 範囲内では 3 と 0.8 mole% ドープ試料にはその傾向がみられるが 5 mole% ドープの試料ではまだそのきざしがみもない。

図 1



1B-3　　^{105}Ru塩化物のβ⁻壊変にともなう化学的効果

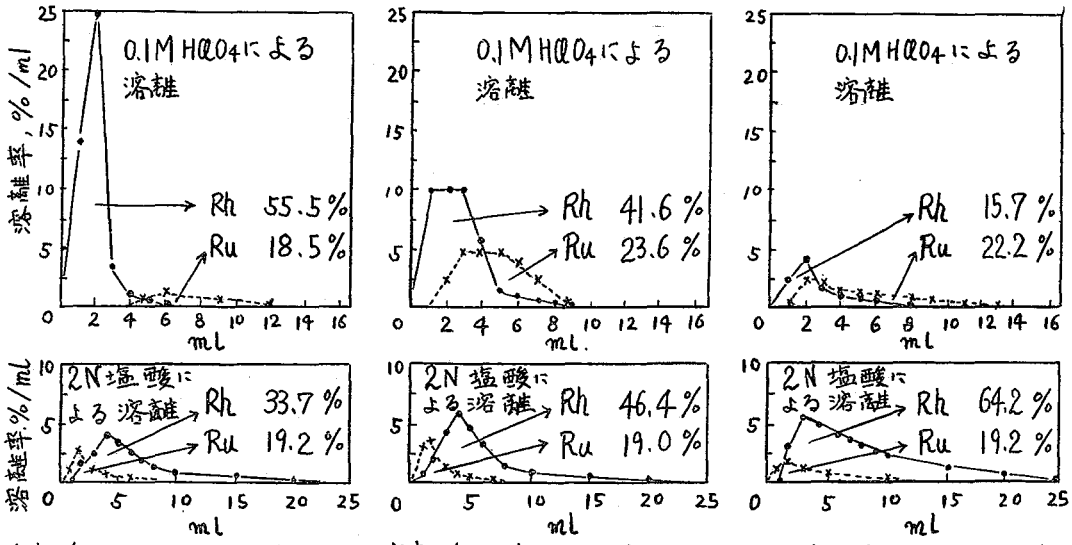
阪府放中研　○朝野武美　谷口節男　釼　実夫

^{105}Ru－^{105}Rh系は両元素の化学が類似していること、親娘の半減期が手頃なこと、^{103}Ru－^{103m}Rh系の研究も可能なことなどから、β⁻壊変効果の研究に適した系である。Ge(Li)検出器の出現で^{105}Ruと^{105}Rhの識別が容易になったことや天然組成の試料の放射化でも実験が可能になったことも特筆される。Ru・Rh化学はそれだけでも非常に複雑な要素をもっており、ホットアトム効果をどこまでつかめるか疑問視される点もあるが、幸いRu，Rh化学のスタート物質といわれる塩化物について多くの研究があるので、β⁻壊変効果の研究材料に選んだ。こゝでは$^{105}Ru^{IV}Cl_6^{2-}$をイオン交換樹脂上に吸着させ、β⁻壊変させてから溶離液を流して新たに生じた^{105}Rh化合物を溶離してその化学形の検討をおこなった。

実験　天然組成Ru金属（99.9％）約10^{-2} mol を10分間原子炉 2×10^{13} n/cm²sec で照射し^{105}Ru（$\xrightarrow{\beta:4.5\,hr}$ ^{105}Rh $\xrightarrow{\beta:36.5\,hr}$ ^{105}Pd）を製造した。このとき^{97}Ru，^{103}Ruも生ずる。放射性Ru金属を次亜塩素酸ソーダに溶かし、2分間放置しRuO_4とし、硫酸酸性にして四塩化炭素で2分間振りRuO_4を有機相に移す。さらに有機相を12N塩酸で15分間振り$Ru^{IV}Cl_6^{2-}$塩酸溶液を得た（収率 80％）。化合物の同定は可視吸収スペクトル測定によっておこなった。放射性Ruの放射化学的純度はGe(Li)検出器により測定した結果99％以上であることを確認した。

試料溶液はたゞちに陰イオン交換樹脂Dowex 1.100～200メッシュ、カラム径15mm ベッド厚さ10mm上に吸着させ、12N、6N、2N塩酸で十分洗浄して、0℃で10半減期間約2日間放置した。樹脂からの試料溶液のもれは約1％であった。^{105}Ruが消失後キャリヤフリーのまゝで0.1M過塩素酸で溶離し、樹脂に残った化合物をさらに2N塩酸で溶離した。溶離液の放射能測定はGe(Li)検出器を装備したマルチチャンネルpHAでおこなった。

結果と考察　^{105}Rhおよび^{103}Ruに注目してRh、Ruの溶離曲線を求め各フラクションの百分率を算出した。図1、2、3はそれぞれ12N、6N、2N塩酸下放置での結果である。Rhの大半は溶離されたがRuも比較的多く溶離された。Ruの溶離は望ましくないが、これに関して次のように考えられる。源液を種々の塩酸濃度下で2日間放置すると、12N塩酸下では50％が$Ru^{III}Cl_5H_2O^{2-}$に還元され、6N塩酸下では化学変化が起らず、2N塩酸下では25％が$Ru^{IV}_2O_2^{4+}$に変ることが可視吸収スペクトル測定により観察された。このような変化が樹脂中でも起きているであろう。その他に溶離のさいの化学変化も考えられる。しかし、^{105}Ruの寿命が短いので、



溶離後の陰イオン交換樹脂中； Rh 10.8 %　Ru 62.3 %

図.1　12N塩酸下放置

溶離後の陰イオン交換樹脂中；Rh 12.0 %　Ru 57.4 %

図.2　6N塩酸下放置

溶離後の陰イオン交換樹脂中；Rh 20.1 %　Ru 58.7 %

図.3　2N塩酸下放置

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

$$^{105}Ru^{IV}Cl_6^{2-} \xrightarrow{\beta^-} (^{105}Rh\ Chloride) \xrightarrow{還元} {}^{105}Rh^{III}\ Chloro\text{-}aquo\ Complex$$

$Rh^{III}Cl_6^{3-}$は一部がすみやかに$Rh^{III}Cl_5H_2O^{2-}$に変ることが知られているので（生成定数＝0.56）リテンションに相当する$Rh^{III}Cl_6^{3-}$量は正確に求められないが他のChloro-aquo Complexはイオン交換分離の報告がある位に安定なので、β^-壊変によって生じたイオン種の分布を求めうると考えられる。

樹脂に残ったRuイオン種は$Ru^{IV}Cl_6^{2-}$と考えられるのでRhに関しては$Rh^{III}Cl_5H_2O^{2-}$および$Rh^{III}Cl_6^{3-}$の値を示しているものと考えられる。過塩素酸による溶離において、Rhは中性および陽イオン型と考えられ、樹脂に塩酸が含まれているので低荷電の陰イオン（$Rh^{III}Cl_4^-$？）も若干溶離されているものと考えられる。溶離百分率が塩酸濃度に比例しているのはその影響であろう。Ruに関しては溶離がRhよりも遅れているので陰イオン型の溶離と考えられる。さらに2N塩酸下の場合二つの溶離曲線が重なっているので先述した$Ru_2^{IV}O_2^{4+}$の考察と一致している。したがって残る2N塩酸による溶離フラクションはRhに関しては低荷電の陰イオン種と考えられRuに関しても溶離位置が似ていることから同様な荷電をもったイオン種と考えられる。

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

1B-4

トリウムフタロシアニンの調製および そのホットアトム化学の昇華法による研究

金沢大・理　　○遠藤和豊　阪上正信

〈目的〉　アクチニド有機金属錯体としてまたホットアトムの研究対象としても興味あるトリウムフタロシアニン($Th\text{-}Pc_2$)の合成法を確立し、さらに娘核種やホットアトムの分離に昇華法を適用することを検討した。ホットアトム化学で問題になる反跳原子の分離法の一つとして、フタロシアニン化合物に従来適用されてきた硫酸溶解法と比較研究して、昇華法における分解、同位体交換、アニーリング等の影響、および真のリテンションを知るうえでの有用性などについて調べた。

〈実験と結果〉

I、$Th\text{-}Pc_2$の合成

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

b)　ZnPc, CoPcの例から金属トリウムとフタロニトリルとの反応を試みたが、反応は進行しなかった。そこであらかじめ粉末トリウムを4～8N HCl数滴で処理し、モル比にして25倍量のフタロニトリルを加え、270～300°C、5時間反応させ放冷後、ベンゼン処理と2回の真空昇華($520°C$, 1×10^{-4} Torr)により35%の収率で$Th\text{-}Pc_2$を得た。なお、HClの量が多すぎると収率が悪くなる。

II、$Th\text{-}Pc_2$の昇華　a)娘核種の挙動

昇華精製して数ヶ月放置後、再昇華した$Th\text{-}Pc_2$の昇華のさいの娘諸核種の挙動をγ線スペクトル[Ge(Li)]、全γ線放射能[NaI(Tl)]の測定により、昇華後数日経過しても$Ac\text{-}228$は、昇華物の方にはほとんど認められなかったが残査には認められた。一方昇華物の全放射能の時間的変化は、はじめTh-B($T_{1/2}=10.6hr$)の半減期で減衰し次に、ThX($T_{1/2}=3.64d$)の成長曲線に従って増加する。これらのことから昇華物中には、Ra同位体($MsTh_1$, ThX)は、含まれていないことがわかる。このことは、イオン結合性の強い他のフタロシアニン錯体(Ba, Ca etc.)の非昇華性であることから推定して、たとえRaPcは合成されてはいても昇華しないためと考えられる。

b)、αトラックによる昇華物分布の検討

$Th\text{-}Pc_2$の昇華析出した昇華管内にセルロースナイトレイト(ダイセル)フィルムを挿入；減圧し(a)昇華直後から3日間および(b)その後さらに3日間放置の蓄積αト

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

III. $ThPc_2$の濃硫酸に対する安定性

従来報告されているフタロシアニン錯体と比較するために、その一つの性質としての濃硫酸に対する安定性を検討した結果、部分的に脱金属分解を起すことがわかった。この事実と、その昇華性であることから$ThPc_2$は、イオン性と共有結合性の中間的な性質をもつフタロシアニン化合物に属するものと思われる。

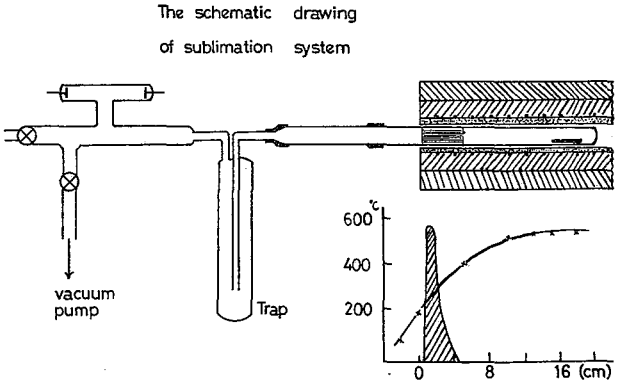
IV. $ThPc_2$をターゲットとした核反応にともなう効果

a). 原子炉中性子照射

精製した$ThPc_2$を立教大原子炉[RSR-1]で20分間照射し、石英管で真空昇華(520°C 1×10^{-4} Torr, 1hr)を行った結果、^{233}Paの放射能で21%程度が昇華物に認められた。2回目以後の再昇華物の^{233}Paの比放射能が一定であることから、プロトアクチニウムフタロシアニンが合成されているものと考えられる。一方非昇華性部分に^{232}Paが高純度で濃縮する。これはLuxらの報告にも合致する。なお比較のため、CuPc, CoPcについても熱アニーリングの少ないα型について昇華による反跳原子の分離を試みた結果、Cuは~88%程度、Coは、~40%程度の放射能が昇華物に認められた。

b). 14MeV中性子照射

調製した$ThPc_2$は、娘種が成長し$^{232}Th(n,2n)^{231}Th$で生成する^{231}Thの測定を困難にするので、あらかじめ照射直前に昇華精製し、14MeV中性子で10hr室温で照射した。a)の実験と同じ条件で昇華し昇華物、非昇華物をそれぞれ過塩素酸分解後、トリウムの電着を行いα線(スペクトルも含む)、β線測定を行った。α線測定による^{232}Thの量と、β線の計数値との比較、非昇華物の一部のγ線スペクトルの解析から生成^{231}Thが非昇華性部分に濃縮していることを確認し、^{231}Thの濃縮に有効な方法であることが判明した。図に昇華装置を示す。右は電気炉でその下に炉端よりの距離に対する温度曲線とフタロシアニンの沈着部分を示す。



1B-5

フタロシアニン錯体における反跳原子の挙動に関する固体化学的考察

原研　○工藤博司・天野恕

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

2. アニーリング反応の速度論的解析について：固相特有の現象にアニーリング反応があり、この反応を速度論的に解析することは、固相での反跳原子の反応機構を解明するための有力な手段の一つである。これまで、イオン結晶については、Maddock[1]らあるいはHarbottleら[2]によって速度論的解析について系統的な取扱がなされている。しかし、金属錯体あるいは分子結晶におけるアニーリングの機構については、未だ不明の点が多い。銅フタロシアニン（CuPc）[3]についてはVand-Primakの方法による解析がおこなわれ、活性化エネルギーの分布から、二つの"stage"の存在が認められている。カドミウムフタロシアニン（CdPc）については、一次反応のとしての解析が可能であり、この場合にもstageの存在が確かめられた。速度論的解析における問題点を明らかにしながら、固体フタロシアニンにおける反跳原子の反応機構について考察を加える。

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

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

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

4. 結晶中の欠陥の寄与について：結晶の重要な性質の多くは、結晶中に存在

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

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

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

6. フタロシアニン錯体における核反跳機構：固相での核反跳機構を説明するものとして、"hot-zone" model[5] および "disorder" model[6] という有力なモデルが提唱されている。しかし、フタロシアニン結晶における反跳原子の挙動を説明するためには、それぞれに難点がある。蓄積エネルギーの寄与を考慮しながら、CdPcおよびCuPcにおける核反跳機構について考察する。

---

1) A.G. Maddock and M.M. de Maine, Can. J. Chem., 34, 275 (1956); 2) G. Harbottle and N. Sutin, Adv. Inorg. Nucl. Chem., 1, 267 (1959); 3) K. Yoshihara and H. Ebihara, J. Chem. Phys., 44, 896 (1966); 4) D. Kahlman, Z. Physik., 124, 468 (1948); 5) G. Harbottle and N. Sutin, J. Phys. Chem., 62, 1344 (1958); 6) H. Müller, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 175 (1965), ibid., 31, 1579 (1969).

1B-6

フェロセンおよびその誘導体の反跳化学

(原研・BNL) 海老原寛・A.J.Weiss・M.Willman

1. 緒言

金属と環状炭化水素がπ結合をもつ錯体はその特異な構造と性質によって反跳化学の分野でも興味がもたれ，現在までに20種以上のπ-metalloarenesおよびπ-metallopseudoarenesが研究の対象としてとりあげられている。フエロセンの反跳化学に関してはSutinら[1]が1958年に報告しているが，演者らはフエロセンの二つのシクロペンタジエニル環の間にトリメチレン基で橋を架けた構造の化合物1,1'-トリメチレンフエロセン(TMFn)を合成してターゲットとし，(n,γ)反応で生成する^{59}Feの挙動をフエロセン(Fn)との比較において検討した。[2]

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

2. 実験

<u>ターゲット物質</u>　フエロセンはAldrich Chemical Co. Inc. のものを再結晶によつて精製したものを用いた。TMFnは1,3-ジブロモプロパン，シクロペンタジエンおよび塩化第一鉄を原料として合成し，アルミナによるクロマトグラフ法および再結晶により精製して用いた。両物質とも赤外線吸収スペクトロメーターでスペクトルを観測し，標準のパターンと一致することを確かめた。

<u>照射</u>　固体での照射は約0.2gのFnまたはTMFnを石英アンプルに減圧封入し，ドライアイス温度でBrookhaven Medical Research Reactorの気送管で10分間照射した。照射位置での熱中性子束密度は$\sim 1\times10^{13}$ n/cm^2·sec，速中性子束密度は$\sim 3\times10^{11}$ n/cm^2·sec，γ線の線量率は$\sim 5\times10^5$ R/hrと推定される。

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

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

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

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

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

3. 結果と考察

交換反応　予備的な実験によればアセトン中におけるFn^0および$TMFn^0$とFe^{2+}との間の交換は室温で48時間おいてもほとんど認められないが，Fe^{3+}との間では両物質とも酸化されて，フェリシニウムイオン(Fn^+)または$TMFn^+$イオンが生ずる。またFn^0とFn^+および$TMFn^0$と$TMFn^+$の間の交換は非常に早いことがわかった。したがって上記の化学分離はすべて担体を用いずにおこなった。

固体で照射した場合の結果　第一表に示したように異った分離法でターゲット物質を回収して得られたリテンション値は分離法(1)が最も大きく，分離法(3)が最も小さい。この傾向はTMFnよりFnの方が顕著である。これは昇華法では照射後熱アニーリングをおこなったことになるので，抽出法の場合より大きなリテンション値を示し，そのアニーリングの影響をFnがTMFnより受けやすいと考えることができる。

第一表　固体での照射

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

溶液で照射した場合の結果　第二表に示したようにリテンション値は固体の場合にくらべて著しく小さく，大部分の放射能はターゲット物質以外のフラクションに存在することになる。溶液の場合は放射線による分解，酸化，重合などが起きていて，ターゲット物質の構造の差より溶媒が異なることの方が最終的化学形分布の決定に重要な役割を果しているものと考えられる。

第二表　溶液での照射

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

1) N. Sutin, W. Dodson; J. Inorg. Nucl. Chem., 6, 91 (1958).
2) H. Ebihara, M. Hillman; 米国化学会東部支部大会にて一部講演, (1971)

1B-7

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

（東大・理）　○富永　健・西　保夫

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

実験方法　0.3~0.5M $Cr(acac)_3$ ベンゼン溶液（体積で約10％のエタノールに種々の金属塩を溶解して添加）を TRIGA Ⅱ型原子炉で室温で5分間中性子照射（熱中性子束 5×10^{11} n/cm²·sec）したのち，0.01M の Cr^{3+} を含む 0.3M のシュウ酸水溶液による溶媒抽出法で分離を行ない，^{51}Cr の retention 値を求めた。固体の $Cr(acac)_3$ はドライアイス温度で5分間照射したのち，種々の金属塩を含むベンゼン溶液（エタノール 10％を含む）に溶解して同様な分離を行なった。

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

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

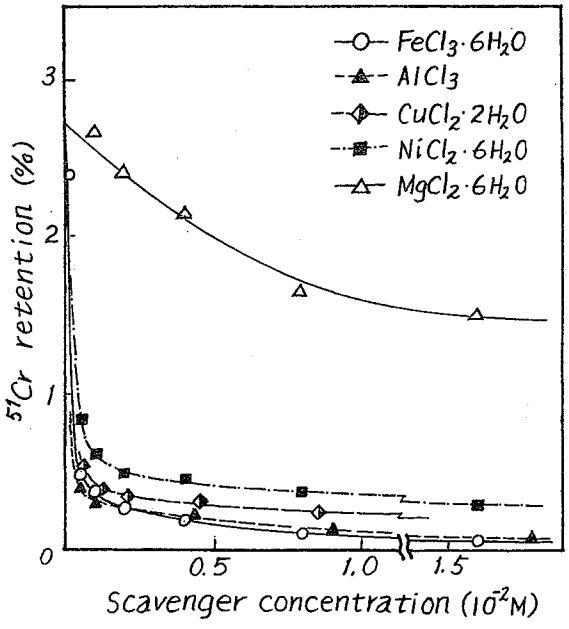


Fig. 1

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

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

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

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

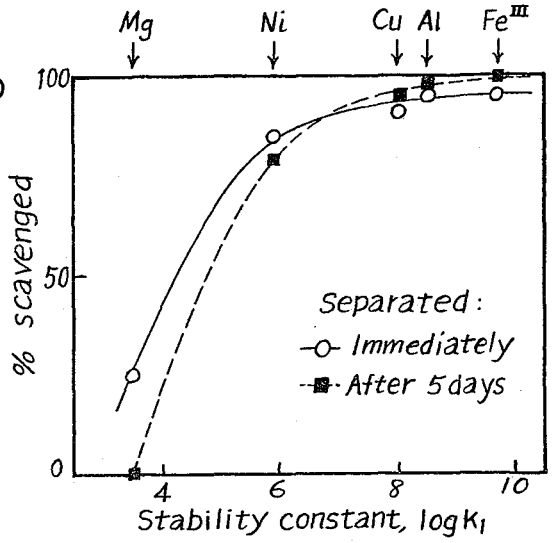


Fig. 2

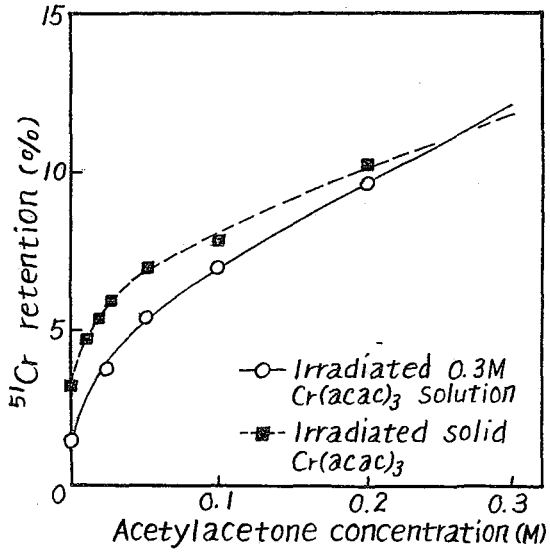


Fig. 3

文　献

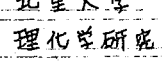
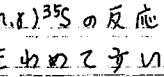
1) T. Tominaga, K. Fujiwara, Bull. Chem. Soc. Japan 43, 2279 (1970).
2) T. Tominaga, T. Sakai, K. Fujiwara, ibid., in press.
3) T. Tominaga, T. Sakai, ibid., 投稿中.
4) T. Tominaga, Y. Nishi, Radiochem. Radioanal. Letters, 投稿中.

1B-8

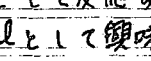
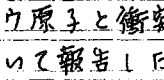
^{35}S反跳原子と有機化合物との反応

北里大学　○新澤和裕
理化学研究所　滝　幸

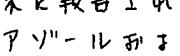
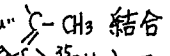
緒言．$^{35}Cl(n,p)^{35}S$，$^{34}S(n,\gamma)^{35}S$の反応によって生成する反跳^{35}S原子と有機化合物の反応に関する報告は乏しいようである。それは^{35}Sが軟ベータ放射体であるので定量的測定が困難なことと、イオウを含む有機化合物が^{14}C，^{11}Cおよび^{3}Hに比べて一般的でないからと思われる。しかしながらイオウ原子はカルベン等と同じように2価のラジカルとして反応することが知られているので、^{35}Sが反跳エネルギーを有するdiradicalとして興味ある反応が生ずることが期待される。

筆者等は先[1]にメルカプトベンゾチアゾール（  ）に反跳^{35}S原子が反応すると^{35}Sは分子内のイオウ原子と衝突交換することによって^{35}Sと安定イオウ原子がおきかわる割合について報告した。それによると8位のイオウ原子の交換比率は95%以上であり、1位のそれは5%以下であることがわかった。またこの交換比率は2-メチルメルカプトベンゾチアゾール（  ）についてもメルカプトベンゾチアゾールと殆んど同じであることから>C-S-H，および>C-S-CH$_3$結合のイオウ原子の交換に大きな差位がないことを示している。このことにより分子内の安定イオウ原子と^{35}Sとの交換のおこるおこりやすさは交換の際に生ずる一時的にきれた結合の中間体の安定度に関係していると推論した。

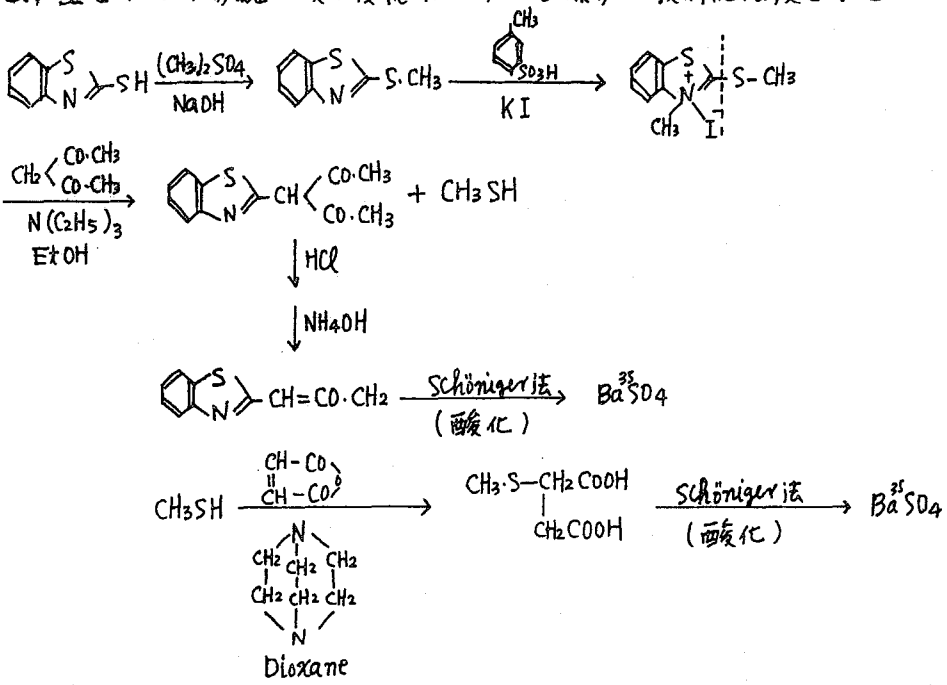
また$^{35}Cl(n,p)^{35}S$，$^{34}S(n,\gamma)^{35}S$で生成する^{35}Sはそれぞれ17 KeV および0.8 KeV の反跳エネルギーを有しているが、安定イオウ原子と^{35}Sとの衝突交換は反跳原子がある程度のエネルギーレベルまで落ちた後に交換反応が起るものと思われるから分子内のそれぞれのイオウ原子と^{35}Sとの交換反応の過程に反跳エネルギーの相違による大きな差位はないように思われるが、交換比率にわずかではあるが差が生じている。すなわち、$^{34}S(n,\gamma)^{35}S$過程から生ずる^{35}Sを用いたとき1位の交換比率が上昇す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

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

が C-C 結合への挿入については未だ報告されていない。[3]

今、^{35}S 反跳原子がベンゾチアゾールおよび 2-メチルベンゾチアゾールの両化合物に反応したとき >C-H, および >C-CH3 結合への挿入反応が起れば生成物の中にメルカプトベンゾチアゾール（  ）および 2-メチルメルカプトベンゾチアゾール（  ）の化合物が生成する筈である。したがってこれら化合物の放射能強度の比は >C-H, および >C-CH3 結合への挿入反応速度恒数の比（R_{C-H}/R_{C-C}）として表わすことができるであろう。

実験法は ^{35}S の生成源として塩素をそれぞれの化合物の塩酸塩の形として用いた。この場合の分子中の ^{34}S の割合は少いので主として $^{35}Cl(n,p)^{35}S$ 反応が ^{35}S 生成の主反応であると考えてよい。中性子照射には日本原子力研究所 JRR-3 炉（出力 10MW, 中性子束 $2\times10^{12}\ n/cm^2\cdot sec$, 照射時間約 200 時間）により行い、照射後、担体としてベンゾチアゾール, 2-メチルベンゾチアゾール, メルカプトベンゾチアゾールおよび 2-メチルメルカプトベンゾチアゾールを加え、各々の成分を抽出, 蒸留により分離し次の反応により ^{35}S 原子の放射能強度をもとめた。



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

反応結果は 2-メチルベンゾチアゾールについては ^{35}S の >C-CH3 の挿入は約 10% の放射化学的収率を示し、ベンゾチアゾールの >C-H の挿入はかなり高い放射化学的収率を示した。これらの結果より反応機構について推察する。

（参考文献）

(1) KO Taki Bull. Chem. Soc. Japan 43 2626-2628 (1970)

(2) P. Lieberman Nucl. Phy. A96 658 (1959)

(3) H. E. Gunning et al. J. Amer. Chem Soc. 85 2349 (1963)

1B-9

反跳トリチウム原子と有機化合物との反応

（東大理）　○滝口秀樹　森川尚威　島村　修

核反応 $^6Li(n,\alpha)^3H$ によって生ずる反跳トリチウム原子と有機化合物との反応の研究の一環として、芳香族化合物の反跳トリチウム化反応における置換基の効果の検討を目的とし、次の実験を試みた。

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

実験方法

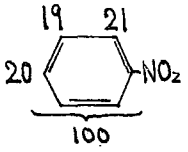
(1)と(2)の場合は芳香族化合物に対して1/2モルの炭酸リチウムを含む混合物を、(3)の場合はトルエン、アニリン、炭酸リチウムをそれぞれ等モル含む混合物（表1に組成の一例を示す.）を石英アンプルに10^{-3}～10^{-4} mmHgの空気減圧下に封入して、TRIGA MARKⅡ原子炉（立教大原研）で5×10^{11} n/cm²·secの中性子を6時間照射した。照射後、口過法によって有機物と炭酸リチウムを分離し、有機物は、さらに蒸留およびガスクロマトグラフ装置で単離精製した。その純度をラジオガスクロマトグラフで検定した後、比放射能を決定した。次に分子内のトリチウム分布状態を知るために、ニトロベンゼンおよびアニリンの場合は、それぞれよりアセトアニリド、p-ブロムアセトアニリド、2,4,6-トリブロムアニリンを合成し、トルエンの場合は、それより安息香酸、p-ブロムアセトアニリド、2,4,6-トリブロムアニリン、3,5-ジニトロ安息香酸を合成し、再結晶法で精製した後に、各化合物の比放射能を決定した。なお比放射能は、液体シンチレーション計数法により、自然計数および試料のクエンチング効果を考慮して決定した。なお測定の誤差は1%以内である。

表1. 照射試料の組成の一例

$PhCH_3$	3.53 g	(3.84×10^{-2} mol)
$PhNH_2$	3.57	(3.84×10^{-2} 〃)
Li_2CO_3	2.84	(3.85×10^{-2} 〃)

結果と考察

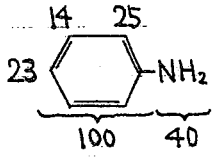
(1)ニトロベンゼンのトリチウム化



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

(2) アニリンのトリチウム化.

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



(3) トルエンおよびアニリンの競争的トリチウム化.

アニリンおよびその誘導体の比放射能の一例を表2に示す。

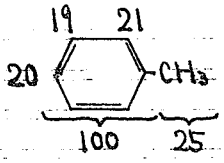
トルエンおよびアニリンの分子間のトリチウム分布を表3に示す。競争系におけるそれぞれの分子内のトリチウム分布状態は右下図の如くである。

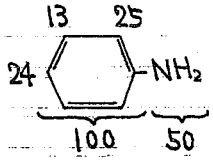
表2. アニリンおよびその誘導体の比放射能 (dpm/mol)

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

表3. トリチウムラベル比

	$PhNH_2/PhCH_3$
分子全体	1.80±0.04
芳香核内	1.43±0.02





既報[1]の結果を考え合わせると、ベンゾニトリル、トルエン、アニリンの芳香核内の各位置の相対反応性は表4のようになる。

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

表4. 芳香核内の各位置の相対反応性

	PhCN	$PhCH_3$	$PhNH_2$
オルト位	1.0	1.2	2.0
メタ位	1.0	1.1	1.0
パラ位	1.0	1.1	1.9

以上の知見をまとめると、次のようになる.

(i) 電子供与性の大きい置換基のついている芳香核ほどトリチウム置換されている。しかも親電子反応に対して活性化されている核位置のみが増している。

(ii) 電子吸引性あるいは弱い電子供与性置換基のついている芳香核のトリチウム分布はほぼ均等である。

1) 滝口、森川、島村、第14回放射化学討論会 (1970年, 千葉)

2B-1　アセチルアセトナト錯体混晶中の ^{57}Co EC ホットアトム効果および放射線分解の研究*

（お茶の水女子大・理）　岩上 晃子，佐野 博敏

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

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

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

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

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

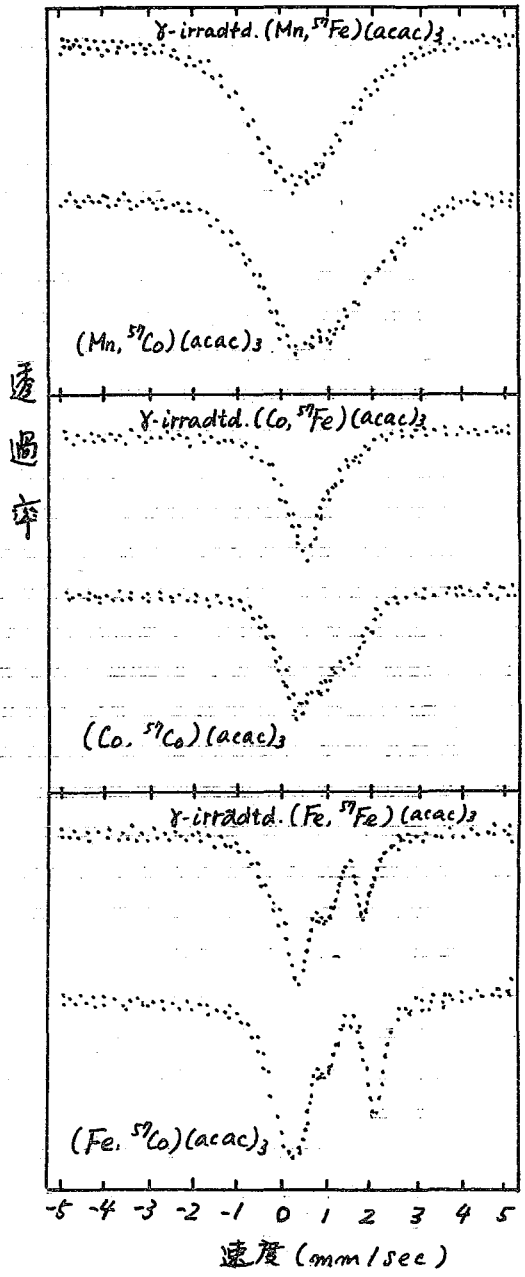
バウアースペクトルを図1に示した。これからみとめられるように、γ線照射をうけた錯体混晶中に存在する ^{57}Fe の化学的状態と、^{57}Co のEC崩壊で生成した ^{57}Fe の状態との間にはあきらかに類似性があると考えられる。

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

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

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

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



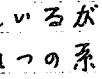
* 核γ線共鳴の化学への応用、第37報

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

2B-2

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

（東大理）　○魏　和祥　　竹田満洲雄　　齋藤信房

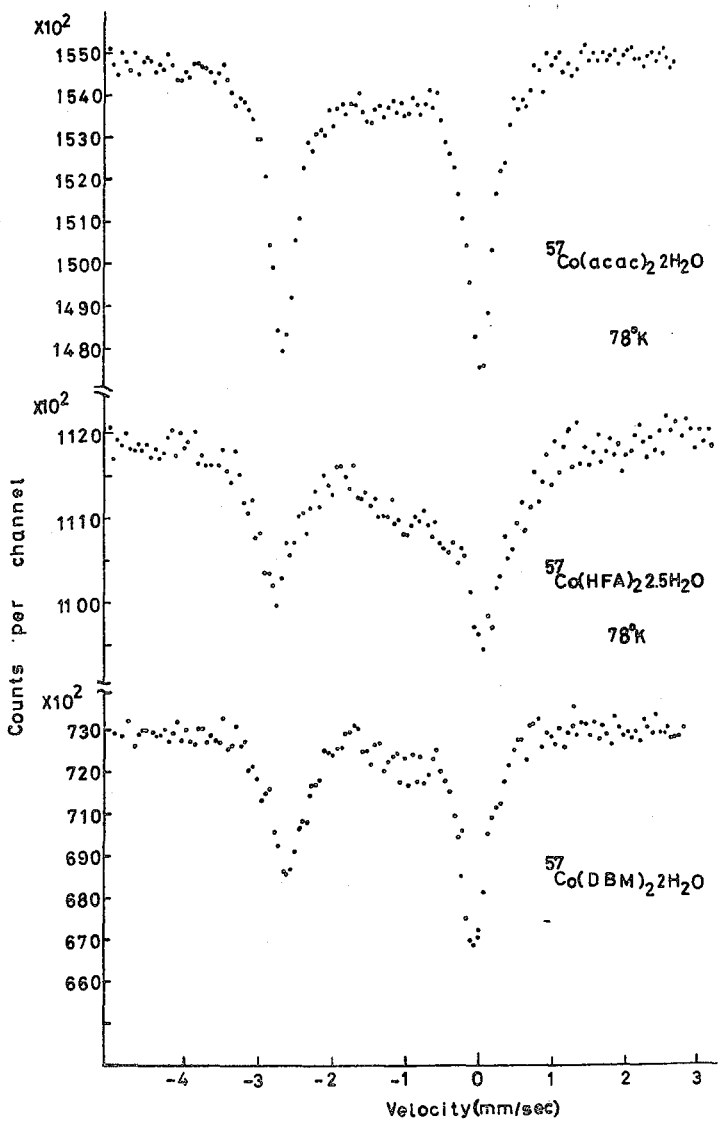
メスバウアー分光法を利用したホットアトム化学的の研究は最近よく行われている、特に^{57}Coで標識した化合物におけるEC壊変の化学効果のメスバウアー分光法による研究はかなり多数行われているが、議論の中心は^{57m}Feの化学状態についてである。本研究の対象としては五つの系の化合物を選んだ、即ち(1)$^{57}Co(R'COCHCOR'')_2 2PY$ ($R'=R''=CH_3, C_6H_5, CF_3$, PY=pyridine) (2)$^{57}Co(R'COCHCOR'')_2 \cdot xH_2O$ ($R'=CH_3, C_6H_5, CF_3$　$R''=CH_3, CH_3O, C_6H_5, CF_3$, $x=0, 2, 2.5$) (3)$^{57}Co(acac)_2 \cdot B$ ($B=2H_2O, 2PY, 2NH_3, DiPY$) (4)$M^{57}Co(acac)_3 \cdot xH_2O$ ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$。$x=0,1$) (5)^{57}Co( )$_2Cl_2$と^{57}Co()$_2Cl_2$ ($R=CH_3, C_6H_5$)等。以上の諸系を選んだ理由は、(1)と(2)はβ-ジケトンの置換基効果を、(3)系はH_2O、PY、NH_3、$DiPY$の配位子効果を、(4)はアルカリ金属イオンの影響を、(5)はピリジンにおける2，3位置での置換基による^{57}Coとの化学結合の影響を調べるためである。

<u>実験</u>：A)これらの系列のコバルトおよび鉄化合物(非放射性)の性質はX線，IR，UV，DTAなどの諸方法を用いてしらべた。B) 標識化合物の合成は，非放射性化合物の合成と同じ方法で行った。非放射性Co(II)錯体の合成方法は系(1)は文献(一)と同じ，系(2)は文献(二)を引用した、系(4)は文献(三)を改良したものを用い、系(5)は文献(四)を利用した。すべての標識化合物は約1mCiの$^{57}CoCl_2$ (Carrier 20mg $CoCl_2$)水溶液又はエタノール溶液を使って合成した。それらを線源として$K_4{}^{57}Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$吸収体に対するメスバウアースペクトルを測定した。C) 対応するFe(II)錯体を同じ方法で合成して吸収体とし、$^{57}Co(Cu)$線源を使ってメスバウアースペクトルを測定した。B)C)両方共に78°K，202°K，および室温で測定を行った。δはすべて$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$基準に換算した。

<u>結果と考察</u>

I) $^{57}Co(R'COCHCOR'')_2 \cdot 2PY$系について：$^{57m}Fe$の化学状態は大部分$Fe^{2+}$の状態で存在する、置換基のδと$\Delta E_Q$に対する影響は吸収体実験の結果と同じ様に$CF_3 > CH_3 > C_6H_5$の順に増加する、しかし$^{57}Co(acac)_2 2PY$、$^{57}Co(DBM)_2 2PY$の$\Delta E_Q$は吸収体$Fe(acac)_2 2PY$、$Fe(DBM)_2 \cdot 2PY$の$\Delta E_Q$とは非常に違っており、これは親分子構造とFe(II)錯体の分子構造の相違から説明される。(II) $^{57}Co(R'COCHCOR'')_2 xH_2O$ ($x=2, 2.5$)系について：^{57m}Feの化学状態はCF_3，CH_3O置換基を持つ錯体の方は主としてFe^{2+}とFe^{3+}が存在する、C_6H_5置換した場合はFe^{3+}がすこし見られるがCH_3置換した場合はFe^{2+}しか観測されない。δとΔE_Qの値は吸収体実験

の値と同じ様に $CH_3O > CF_3 > CH_3 > C_6H_5$ 置換基の順に増加する (III) $^{57}Co(acac)_2B$ の系について：δの値は $H_2O > NH_3 \gtrsim DiPy > PY$ 配位子の順に増加する、ΔEQの値は $DiPy > NH_3 > H_2O > PY$ の順で，吸収体実験の結果でも同じ順を示す。(IV) $M^{57}Co(acac)_3 xH_2O$ ($x=0$, 1)系について：δの値は Na < Li < K < Rb < Cs の順に増加する、ΔEQの値は Na > Li > K > Rb > Cs の順に減少する。^{57m}Fe の酸化状態は主に鉄二価で存在する。(V) $^{57}Co(\text{Q}g^{-R})_2Cl_2$ と $^{57}Co(\text{Q}g^{-R})_2Cl_2$ について：^{57m}Fe の化学状態は主に Fe^{2+} で存在する，δ ΔEQ の値は両者共に $CH_3 > C_6H_5$ の順に，そして $^{57}Co(\text{Q}g^{-R})_2Cl_2$ のδは $^{57}Co(\text{Q}g^{-R})_2Cl_2$ より大きい、逆に後者のΔEQは前者のΔEQに比べ約二倍大きい、これらは両者の ^{57m}Fe の化学結合の相違から説明される。



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

2B-3

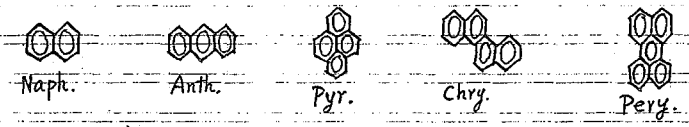
メスバウアー効果による多環芳香族化合物一鉄錯体の研究

○(愛媛大・工) 中山祐輔, (九大理) 高島良正

緒言　ペリレン一鉄化合物については半導体材料として米国特許(3231500, 1/1966)に記述されているが、その構造や化学的性質は明らかにされていない。われわれはこのペリレン一鉄化合物のほかにナフタレン、アントラセン、ピレン、クリセンなどの多環芳香族化合物と塩化鉄との反応や、反応生成物の放射線分解の挙動を主としてメスバウアー分光法によって追跡した。反応生成物の構造については、まだはっきりした結論は得られていないが、いろいろ興味ある事実がみいだされた。

多環芳香族化合物と塩化鉄(II,III)の反応

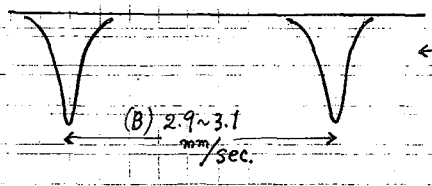
用いた芳香族炭化水素の構造式は次のとおりである。



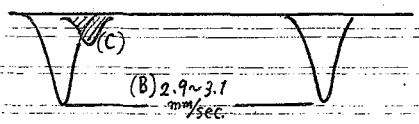
これらの有機化合物をベンゼンに溶かし、一方塩化鉄(II or III)をエーテルに溶かし、両者を混合する。この際有機物と無機物のモル比を(1:1), (1:2)に変えたものについて、混合後溶媒を加熱蒸発して沈殿を析出させたり、乾燥窒素ガス気流で蒸発させたりして反応条件を変化させた。いずれの場合も青黒色沈殿が得られるが、メスバウアースペクトルを測定したところ、条件の違いによってやゝ異なる物質が得られることがわかった。

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

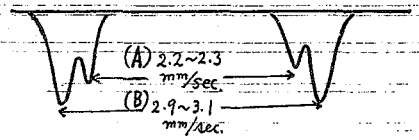
メスバウアースペクトルは次のように条件により違ったパターンが得られ、違った化学種の生成を暗示している。



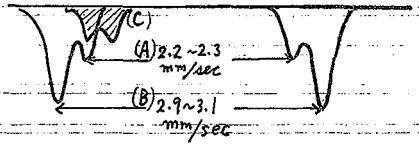
←芳香族化合物と$FeCl_2$の反応生成物。



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



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



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

上図に示したように芳香族化合物と無水塩化第二鉄を出発物質とした場合は，第2鉄はほとんど還元されて，2種の第一鉄錯体を作っている。この還元はベンゼン環からのHによるもので，反応中HClの発生がみられる。(A), (B) 2種の化学種がみられるが，含まれる有機部分の違いによるメスバウアーパラメータの違いはほとんどなく，isomer shift は (A) = 1.45~1.46 (B) = 1.47~1.48，四極子分裂は (A) = 2.2~2.3，(B) = 2.9~3.1 (mm/sec) 程度である。これは芳香族化合物－塩化鉄の分子間化合物が塩素原子を仲介として起こるため，有機部分の鉄核に与える影響が小さいためであろう。すなわちベンゼン環の π 電子が電子供与体となり，塩化鉄の塩素原子が受容体となって結合していると考えられる。

多環芳香族化合物と塩化鉄錯体の放射線分解

上記(A), (B), (C) 3種の化学種を含むものを ^{60}Co γ線で照射したところ，5×10^7 Rad 程度の吸収線量で(A)はほとんど消失し，(B)と(C)だけになった。また 2×10^8 Rad 程度では(A)が次第に消失し(C)に変わる。長時間照射ではすべて三価の鉄化合物に変わってしまう。(A) ⟶ (B) ⟶ (C) に変化することから(A)はかなり不安定な化合物で(B)にいたる中間生成物と思われる。(C)は有機物を含まない塩化鉄(III)の吸収で，この有機鉄錯体が完全に分解したものである。

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

ホットイオンのESR

2B-4

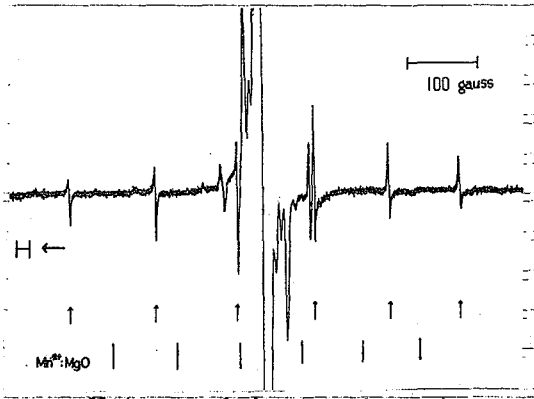
無機錯体照射生成物中の不安定原子価の検出

(東大理)　°磯谷順一　藤原鎮男

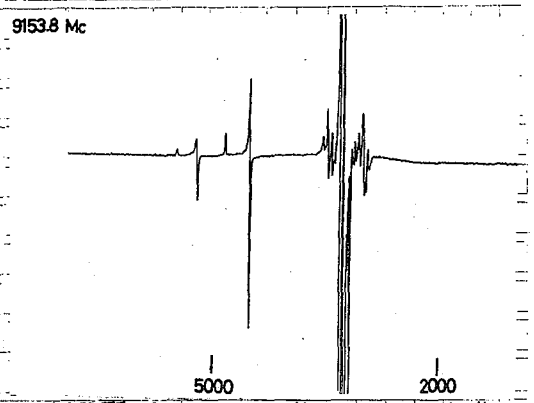
Pd(II)やCo(III)の錯体では、γ線照射によって中心金属の還元された不安定な状態の生成されることが、ESRによって明らかにされ、還元された錯体が、原子価の異なる母錯体の結晶格子中にsiteを占めているという意味で、ホットイオンと名づけられた。[1) 2)]

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

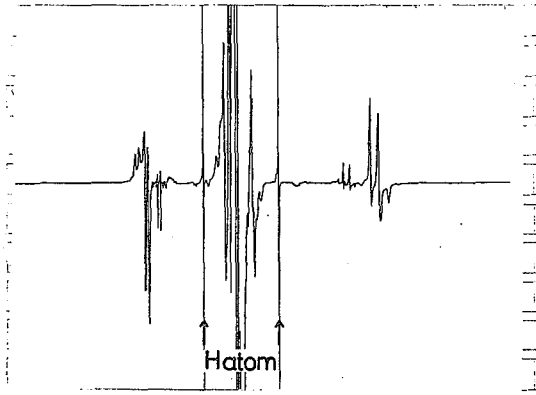
ホットイオンの中に従来得られなかった酸化数や配位状態を見出す可能性がある。本研究では、ESRを用いて常磁性のホットイオン、Tl(II)およびPb(III)を検出した。粉末および単結晶試料に$liq\ N_2$温度で、^{60}Co γ線(線量10^6〜10^7R)を照射し、ひき続き$liq\ N_2$温度でESRを測定した。(X band, 100 kHz変調) γ線を照射した$K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$のスペクトル中の〜6100 gaussと〜7400 gaussのシグナルは$(5d)^{10}(6S)^1$の電子配置をもつTl(II)のシグナルと同定される(^{203}Tl: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



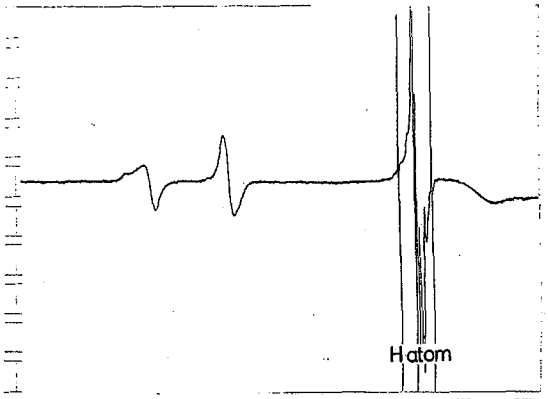
γ線照射 $K_2[Zn(CN)_4]$ 粉末ESRスペクトル
（線量 1×10^6 R）



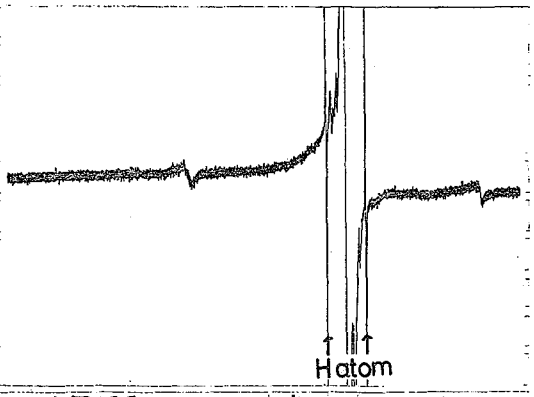
γ線照射 $K_2[Hg(CN)_4]$ 粉末ESRスペクトル
（線量 1×10^6 R）



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



γ線照射 $K_3[Ir(Cl)_6\cdot2H_2O]$ 粉末ESRスペクトル
（線量 1×10^7 R）



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

〈文献〉

1) S. Fujiwara and M. Nakamura
J. Chem. Phys. 52, 6299 (1970)

2) S. Fujiwara, T. Watanabe and H. Tadano
J. Coord. Chem. in press

3) 鹿谷順一　藤原鎮男
第9回ESR討論会講演（東京）

4) 鹿谷順一　藤原鎮男
日本化学会第24年会講演（大阪）

5) 鹿谷順一　藤原鎮男
第14回放射線化学討論会講演予定

2B-5

^{80}Br-CH_4-Kr系における熱イオン反応に依る $CH_2{}^{80}BrBr$の附加的生成

（原研）
沼倉研史　佐伯正克　○立川円造

緒言　著者らは先に（I.T）反応に依り励起された^{80}Brはメタン中でhotおよび熱イオン過程に依り反応すること、更に主生成物の一つである$CH_2{}^{80}BrBr$は主として熱イオン反応に依り生成されると結論した。ハ木は$Br_2/CH_4=0.029$に保ち、Kr-モデレーター効果を調べ、$CH_3{}^{80}Br$は主としてhot反応に依り、$CH_2{}^{80}BrBr$はhot、および熱イオン反応に依り生成されると報告している。この結果の相違は主として、モデレーターの高濃度側での生成物収率の差に基づくものである。両実験は同じ圧力下で行なわれており、Br_2濃度の差に依ると考えられる。今回Kr-モデレーターm.fを0.8に保ち、収率のBr_2濃度依存性を調べ、$CH_2{}^{80}BrBr$が特異的な依存性を示すことを見いだした。更にこれまでのデータの不一致を説明するとともに$CH_2{}^{80}BrBr$の生成過程を議論した。

実験：実験は通常の方法に従い、Br_2の照射、CH_4添加物との混合、ラジオガスクロマトグラフィーに依る分離からなる。Br_2の添加濃度は石英ヒルドン管式デイジタル圧力計を用いて測定した。個々のパーセント収率は全^{80}Br放射能に対する相対収率と、Kr m.f. 0でのパーセント収率（溶媒抽出法に依り6.4±0.3%）とから求めた。

結果と考察　図1にBr_2/CH_4≒0.02～0.05に保った場合のKrモデレーター曲線を示す（全圧力50±1cmHg）。Kr 0 m.fでの収率（全有機収率6.4±0.6%、$CH_3{}^{80}Br$：4.3±0.4%、$CH_2{}^{80}BrBr$：2.1±0.2%）は、Gordus、ハ木らの結果とよく一致している。しかし$CH_2{}^{80}BrBr$は最初は最初やや減少の傾向を示すが、Krのm.fが0.5以上で増加の傾向を示し、Kr 1.0 m.fで2.8±0.3%に外挿される。これは明らかに熱イオン反応に依る$CH_2{}^{80}BrBr$の附加的生成を示すものである。図2はCH_4：10cmHg、Br_2 0.1～2.1cmHg、Kr 40～38cmHgからの収率の変化をBr_2/CH_4比に対してプロットしたものである。$CH_3{}^{80}Br$は0.6±0.1%で全領域にわたりほぼ一定であるのに反し、$CH_2{}^{80}BrBr$はBr_2/CH_4 0.04～0.10に幅広く極大をもつ変化を示す。

ハ木らの実験では、Kr 1.0への外挿値はKrのm.f. 0から0.75に基づくものであるが、モデレーター曲線は必ずしもKrの高m.f側での真の収率変化を示すとは考えられない。たとえばFig1によってKr m.f 0～0.75までの値を用いるならばKr 1.0で$CH_3{}^{80}Br$の収率0への外挿は可能である。従ってハ木らの得たモデレーター曲線から得られる外挿値は真の値からややはずれた値となりうる。

一方、$CH_2{}^{80}BrBr$の生成に関しては、データの不一致を説明する大きな原因の一

つにKr高濃度下でのBr_2の濃度の違いが考えられる。図2にみられるように$CH_3{}^{80}Br$はほとんどBr_2濃度依存性を示さないが、$CH_2{}^{80}BrBr$は大きな依存性を示す。特にBr_2/CH_4=0.03附近でその変化率は最も大きく、Br_2の添加濃度の不正確さと結び合わせるとこの種のボーヤの不一致は容易に予想される。

$CH_2{}^{80}BrBr$の生成　$CH_2{}^{80}BrBr$の生成過程に関しては図1に見られるようにKrの添加と共に最初やや減少の傾向を示すことから一部hot反応に依る生成が考えられる。(n,γ)反応に依り生ずる^{80}BrとCH_4との反応から生ずる生成物比$CH_3{}^{80}Br/CH_2{}^{80}BrBr$が約8であることからも(佐伯らに依る報告2-B-8)、今回の系に於いては熱イオン反応に依る$CH_2{}^{80}BrBr$の生成が主反応であると考えられる。Krの添加に依る附加的な生成が起ることから、これらの定量的な値は求められなかった。

図2に於ける$CH_2{}^{80}BrBr$の挙動は、Br_2がその生成に2通りに関与していることを示している。すなわち1.Br_2濃度の増加と共に収率が増す過程と2.減少する過程が考えられる。1に対する最も可能な過程は$CH_3{}^{80}Br + Br_2 \longrightarrow CH_2{}^{80}BrBr + Br$であり、2に対しては$Br_2$ reactive scavenger反応である。

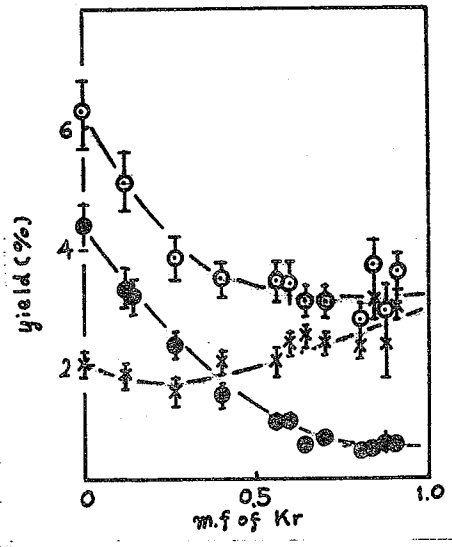


Fig 1
Kr-モデレーター効果

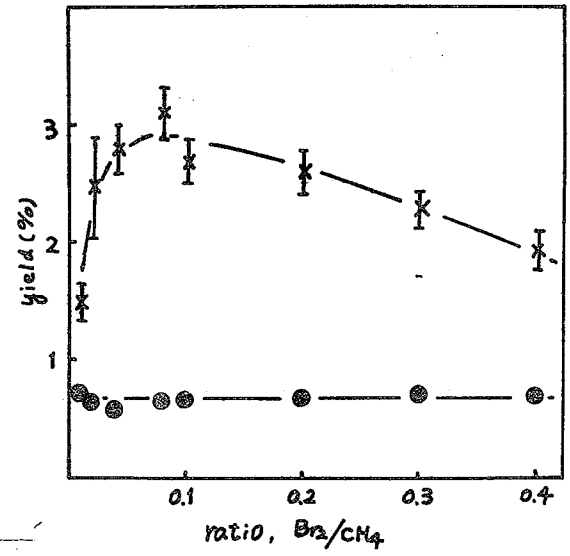


Fig 2
Kr ~0.8 m.f でのBr_2-濃度依存性

⊙：全有機収率，●：$CH_3{}^{80}Br$，✱：$CH_2{}^{80}BrBr$

2B-6

(I.T)壊変により生ずる反跳^{80}Brの気相反応 —プロパンにおける同位体効果—

(原研)
○沼倉研史　立川円造

緒言　(I.T)壊変に依り生ずる^{80}Brはその高電荷、高運動エネルギーのためhot反応のほかに熱イオン反応を起しうる。先にC_3H_8-C_2H_6, CH_3H_8-CH_3Brの二成分系における^{80}Brの反応を調べ、これらの系では主としてhot反応が関与し、熱イオン反応は無視しうると結論した。さらに^{80}Br for H反応生成物であるn-C_3H_7Br, i-C_3H_7Brの添加物による収率比の変化よりC-H結合の反応性の違いについても報告した。今回、種々の重水素化プロパンを用い、これらの化合物と^{80}Brの反応過程を調べるとともに、生成物の収率におよぼす同位体効果をC-H結合との関連において調べた。この結果と、これまでに報告したCH_4-CD_4, C_2H_6-C_2D_6系からの結果と比較して^{80}Brの置換反応におよぼす因子についても考察した。

実験　先の実験と同様、石英アンプルに封入したBr_2をJRR-2, JRR-4で1分間照射し^{82m}Brの減衰追跡真空ラインを用いてプロパン、他の添加物と混合し、^{80m}Br-^{80}Brの放射平衡を待ってラジオガスクロマトグラフィーにより分析した。用いた重水素化プロパンは、$CD_3CD_2CD_3$, $CD_3CH_2CD_3$, $CH_3CD_2CH_3$の3種である。$CD_3CD_2CD_3$については濃硫酸処理により不飽和化合物を取りのぞいた。全圧力はすべて760±1 mmHgとし、Br_2/reactantの比は0.02で一定とした。

結果と考察　^{80}Brと種々重水素化プロパンとの反応に依り検出される主生成物はCH_3Br, C_2H_5Br, i-C_3H_7Br, n-C_3H_7Br, CH_2Br_2およびこれらの重水素化物である。図1にC_2H_6-C_3D_8系からの生成物の収率変化を示す。C_2H_6-C_3H_8系について行った解析法によりすべての重水素化プロパン中で^{80}Brは主としてhot反応により反応すると結論される。(添加物によるC_3H_8からの生成物の収率変化はn-$C_3H_7Br_2$の変化と同じとして収率曲線を求める。) 表1に各生成物についての同位体効果の結果を示す。生成物CH_3Br, C_2H_5Br, n-C_3H_7Br, CH_2Br_2については$CD_3CD_2CD_3$と$CD_3CH_2CD_3$の場合に1.3～1.6の同位体効果が認められ、i-C_3H_7Brについては$CD_3CD_2CD_3$と$CH_3CD_2CH_3$の場合に1.4の同位体効果が認められる。

^{80}Br for H反応についてこれらの結果を、先に報告したメタン、エタンの結果と比較してみる。それぞれの同位体効果はメタン2.7±0.3, エタン1.4±0.1, プロパン1.4±1.0であり、メタンの場合のみ非常に大きな値である。この結果に対する一つの説明として一次と二次の同位体効果の組合わせが考えられる。すなわ

ちメタンでは置換されるC-H結合自身による一次効果と反応中間原子について提案されている residual group の mobility（電子状態も含めて）に基づく二次効果の合同作用により大きな同位体効果となるであろう。エタン・プロパンでは residual group の mobility はアルキル基により支配されるため重水素化による二次的効果は小さく、観察される同位体効果は主として一次効果によるために小さくなると推定される。

C-C結合切断を伴なう反応生成物における同位体効果は、$CH_3CD_2CH_3$からのC_2H_5Br, CH_2Br_2 生成には認められないことからCH_3-CD_2 結合の解離には同位体効果が存在しないと考えられる。従ってCH_2Br_2の同位体効果は・CH_2Brを生ずる際に起きるC-H結合の解離に基づくと結論される。表1によれば、CH_2Br_2の同位体効果は$CH_3CD_2CH_3$ について見出されないことからその生成は・CH_2Br 生成の際におこるC-H結合切断に伴って起ると考えるのが妥当である。

図1 $C_2H_6-C_3D_8$系での有機収率変化

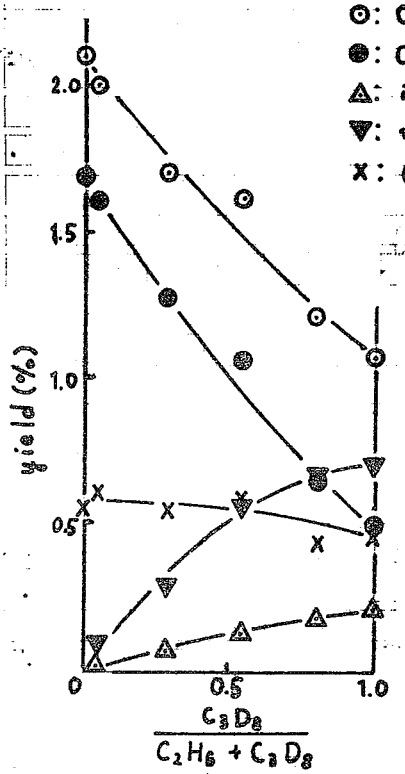


表1 プロパンにおける同位体効果

Product		$CH_3CH_2CH_3$	$CH_3CD_2CH_3$	$CD_3CH_2CD_3$	$CD_3CD_2CD_3$
CH_3Br	yield(%)	1.5	1.4	1.2	1.1
	α		1.1	1.3	1.4
C_2H_5Br	yield(%)	0.77	0.73	0.50	0.48
	α		1.1	1.5	1.6
$i-C_3H_7Br$	yield(%)	0.27	0.20	0.26	0.20
	α		1.4	1.0	1.4
$n-C_3H_7Br$	yield(%)	0.90	0.89	0.62	0.71
	α		1.0	1.5	1.3
CH_2Br_2	yield(%)	0.61	0.65	0.48	0.45
	α		1.0	1.3	1.4

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

2B-7 気相における^{80m}Brの核異性体転移にともなう化学的効果 CH_3Clとの反応について

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

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

実験：従来と同様，東北大電子ライナックの制動輻射線（45～60 MeV）で約2時間$PdBr_2$を照射した後，熱分解により$^{80m}BrBr$を得た。CH_3Clはマチソン社製品（純度99.5％）を1回真空蒸留したものを，Krは市販品をそのまま用いた。反応開始後2時間以上経過してからCCl_4，Na_2SO_3水溶液を加えて有機相，無機相に分離しGe(Li)検出器でそれぞれの放射能を測定した。

結果と考察：有機相においては^{80}Br以外の放射能はまったく検知されず，40～42 °C暗所下ではthermal brominationの寄与はないことが確認された。有機収率におよぼすBr_2濃度の影響を図-1に示す。0.1 m.f.における有機収率は約4.4％で0.1 m.f.以下の領域においても収率の急激な減少はみられなかった。さらにBr_2 / CH_3Cl = 0.11に保ってKrを加えた場合の有機収率の変化を図-2に示す。Kr m.f.の増加とともに収率は減少するがKr 1 m.f.への外挿値はゼロとはならず2.5％以上である。以上の結果はCH_3Brとの反応の場合と類似しており，Brよりもイオン化電位の低いCH_3Br，CH_3Clいずれとの反応においてもmoderator insensitive reactionの寄与が大きいことが示された。またラジオガスクロマトグラフィーの結果によれば，有機生成物として$CH_3{}^{80}Br$，$CH_2{}^{80}BrCl$の他に3～4種の生成物が検出された。

^{80m}Br の核異性体転移において，37 keVの中間レベルからの遷移の39％はγ線を放出し（過程A）残り61％は内部転換される（過程B）。過程AにおいてBrの得る反跳エネルギーは0.0087 eVであるからその化学的効果は一応無視しうると仮定すれば，過程Aによる活性化は結局1st step internal conversion のみに支配されることになるから ^{82m}Br の核異性体転移にともなう化学的効果と等しくなるはずである。したがって ^{80m}Br の核異性体転移にともなう有機収率を過程Aによるものと過程Bによるものとに解析することができる。すなわち

$$Y_{org} = \frac{N_{org,A}}{N_{total,^{80m}Br}} + \frac{N_{org,B}}{N_{total,^{80m}Br}} = 0.39\frac{N_{org,A}}{N_{A,^{80m}Br}} + 0.61\frac{N_{org,B}}{N_{B,^{80m}Br}} = 0.39\,Y_{org^{82}Br} + 0.61\frac{N_{org,B}}{N_{B,^{80m}Br}}$$

過程B（successive internal conversion process）による活性化においては1st step internal conversion により活性化された $^{80m_1}Br$ がどの程度perturbationを受けた後に半減期7.4 nsで2nd step internal conversionが始まるかによって ^{80}Br の反応性が大きく支配されると考えられる。例えば，CH_3Br との反応の場合，過程Bにもとずく収率については $0.61\,(N_{org,B}\,/\,N_{B,^{80m}Br}) > 0.61\,(N_{org,^{82}Br}\,/\,N_{total,^{82m}Br})$ でかつ moderator insensitive であることは $^{80m_1}Br$ の大部分が $H^{80m_1}Br$ または monatomic species として存在しており，その状態からの2nd step internal conversion によって特異的な反応性を与えられることを示唆している。図－2の結果から，CH_3Cl との反応の場合もほぼ同様な条件下で反応がおこっていると思われる。

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

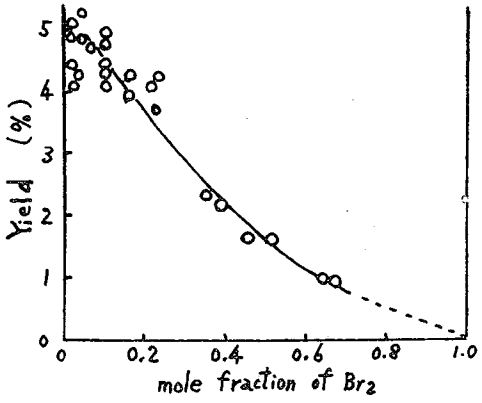


図-1. $^{80m}BrBr$-CH_3Cl 系における有機収率

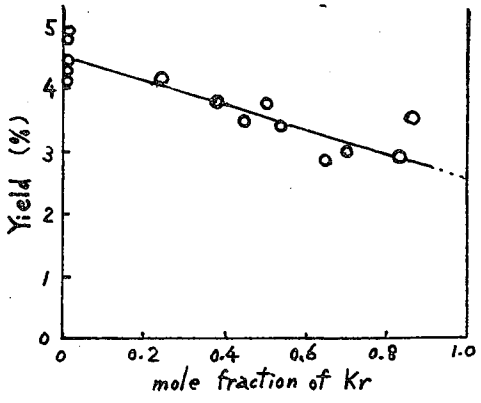


図-2 $^{80m}BrBr$-CH_3Cl-Kr 系における有機収率

2B-8

気相中における $^{79}Br(n,\gamma)^{80}Br$ の化学的効果
: CH_4 との反応

（原研）　◎佐伯正克・沼倉研史・立川円造

〔緒言〕 $^{79}Br(n,\gamma)^{80}Br$ 反応で生ずる ^{80}Br は，ターゲットが Br_2 である時，180～10eV の反跳エネルギーを持ち，少なくとも18%の反跳 ^{80}Br が+1価に荷電していると考えられる。これは，^{80m}Br の核異性転位に伴うAuger効果の結果で静電的に加速される ^{80}Br よりかなり，低電荷であることを示しており，この差が CH_4 との反応にどのように寄与するかは興味あることである。今回は CH_4 中における，$^{79}Br(n,\gamma)^{80}Br$ の化学的効果について，全有機収率，モデレータ効果，圧力効果および CH_4 と CD_4 による同位体効果を調べ $^{80m}Br(IT)^{80}Br$ による反応の結果と比較した。

〔実験〕 CH_4 と Kr は高千穂化学K.K.より，CD_4 は Merck社より購入した，純度各99.995，99.995と99.8%のものをそのまま使用した。内容積20mlの石英アンプルに真空ラインを用いて封入，試料調製した。Br_2/CH_4 or CD_4 は特別の場合以外0.02にした。全圧は50±1cmHgとしたが，圧力効果を調べるさいには，5.5～192cmHgまで変化させた。さらにKrの m.f. 0.8 のところで，Br_2 の量を0.6～50mmHgまで変化させ，$CH_2{}^{80}BrBr$ の生成量の変化を求めた。照射はJRR-4の中性子束～$2\times10^{12}n/cm^2.sec$ のところで，5～60sec行なった。照射終了後1分以内に液体窒素で冷却し，$^{80m}Br(I.T)^{80}Br$ の効果を最少になるように努めた。全有機収率は常法にしたがい，モデレータ濃度0の点で求めた，各主生成物の収率は，真空ラインを用いて照射済試料を2つの部分に分け，一方を直接ラジオガスクロマトグラフ(R.G.C.)に導入し各生成物の相対収率を求め，他方を井戸型NaI(Tl)シンチレーションカウンタで測定し全放射能を求め，これらの値と全有機収率とから得た。モデレータとしてKrが入っている場合には，R.G.C.のKrのピークと全放射能測定効率との関係を求めておき補正した。

〔結果〕 R.G.Cによる分析の結果，$^{79}Br(n,\gamma)^{80}Br$ で生ずる反跳 ^{80}Br と CH_4 または CD_4 との反応の主生成物は，$CH_3{}^{80}Br$ と $CH_2{}^{80}BrBr$，または $CD_3{}^{80}Br$ と $CD_2{}^{80}BrBr$ であった。全圧の変化に伴う両主生成物の収率は5.5～192cmHgまで増加を続けている。Krによるモデレータ効果の結果をFig.1.に示す。^{80}Br-CH_4 系での全有機収率は13.8±0.6%，$CH_3{}^{80}Br$：12.3±0.4%，$CH_2{}^{80}BrBr$：1.5±0.2%であり，^{80}Br-CD_4 系では全有機収率6.3±0.6%，$CD_3{}^{80}Br$：4.6±0.4%，$CD_2{}^{80}BrBr$：1.7±0.2%であった。モデレータとしてKrをかえることにより各収率は減少しKrの1.0m.f.への外挿値は $CH_3{}^{80}Br$：0.9±0.1%，$CH_2{}^{80}BrBr$：0.5±0.1

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

〔考察〕 $^{80}Br-CH_4$系の全有機収率はRackとGordusの13.3±0.5%と良い一致を示した。もし単純にKrのm.f. 1.0での外挿値を熱イオン反応によるものとすると$^{80}Br-CH_4$系でのhot反応収率は，$CH_3{}^{80}Br$：12.3−0.9＝11.4%，$CH_2{}^{80}BrBr$：1.5−0.5＝1.0%，$^{80}Br-CD_4$系では$CD_3{}^{80}Br$：4.6−0.8＝3.8%，$CD_2{}^{80}BrBr$：1.7−0.5＝1.2%となる。しかし2-B-5の立川らの報告にあるように，Krをモデレータとした時高モデレータ側で熱イオン反応が付加的に起ることがあるので，単純に上のように結論はできない。したがって$CH_3{}^{80}Br$と$CD_3{}^{80}Br$はともにほとんどがhot反応で生じ，$CH_2{}^{80}BrBr$と$CD_2{}^{80}BrBr$は熱イオン反応がかなり寄与していると考えられる。しかし(I,T)反応に比して，$CH_3{}^{80}Br$の収率は約3倍であるのに対し，$CH_2{}^{80}BrBr$は同程度の収率であることは，生成時における^{80}Brの物理的性質すなわち運動エネルギーと電荷の差にもとずくものと考えられ，次に述べる結果と一致する。

(1) 圧力効果：(n,γ)反応の場合5.5〜192 cmHgまで全圧を変化させると，両生成物の収率は圧力と共に増加し，192 cmHgに達してもなお平衡にたらない。(I,T)反応の場合50 cmHg付近で平衡に達する結果と著しい対比を示しており，反応に寄与している^{80}Brのエネルギーが広範囲にわたっていることを示している。(2) (I.T)反応の場合Krモデレータの高濃度側で，生成物の熱イオン反応による付加的生成がはっきりと表れるが，(n,γ)反応の時はこの現象は顕著でない。これは両反応により生ずる^{80}Brの電荷の差に起因すると考えられる。

CH_4-CD_4における同位体効果はhot反応による$CH_3{}^{80}Br-CD_3{}^{80}Br$について見いだされ，最大11.4/3.8＝3.0，最小12.3/4.6＝2.7の範囲である。これは(I,T)反応で$CH_3{}^{80}Br-CD_3{}^{80}Br$について得られた2.7±0.3と良く一致し，やはり反応性同位体効果と考えられる。一方$CH_2{}^{80}BrBr$とその D置換体については，モデレータ効果の結果でみるとこれはhot反応で生じていると考えられるが，実験誤差以内で同位体効果は認められない。$CH_3{}^{80}Br$と同程度の同位体効果が$CH_2{}^{80}BrBr$にもあるとすれば，実験的に検出されると思われる。しかし上記の結果から同位体効果があったとしても，かなり小さい値と推定される。

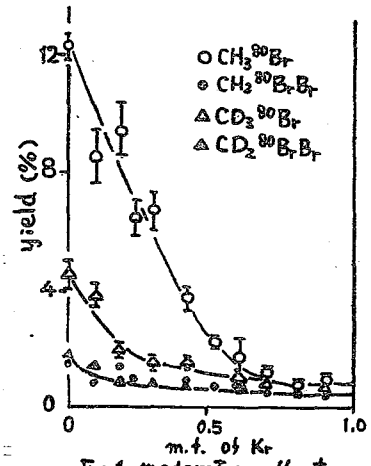


Fig.1. moderator effect

2B-9 荷電スペクトルに対する気体の効果

理研 ○藤井文志* 荒谷美智 斎藤信彦

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

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

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

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

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

*現所属 住友千葉化学

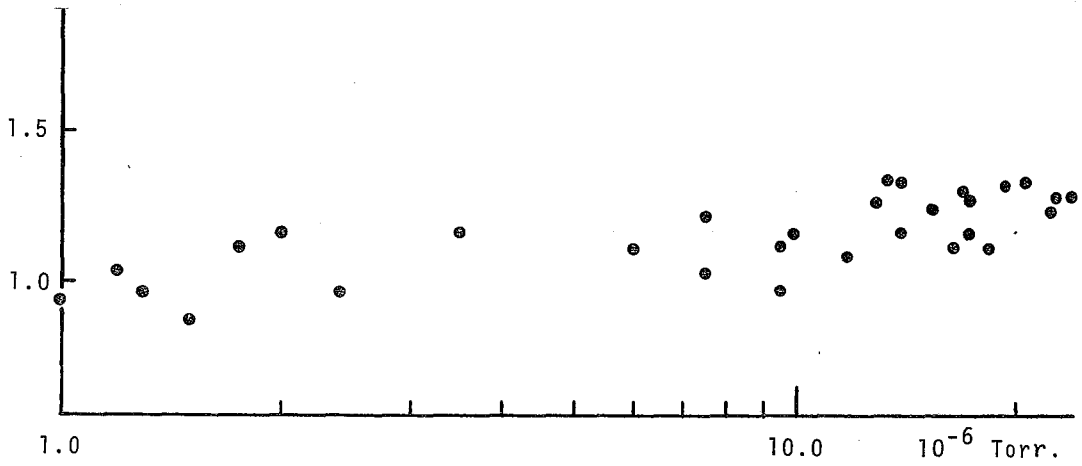


図1. XeによるAu^{4+}のシフト係数　よこ軸：ガス圧　たて軸：シフト係数

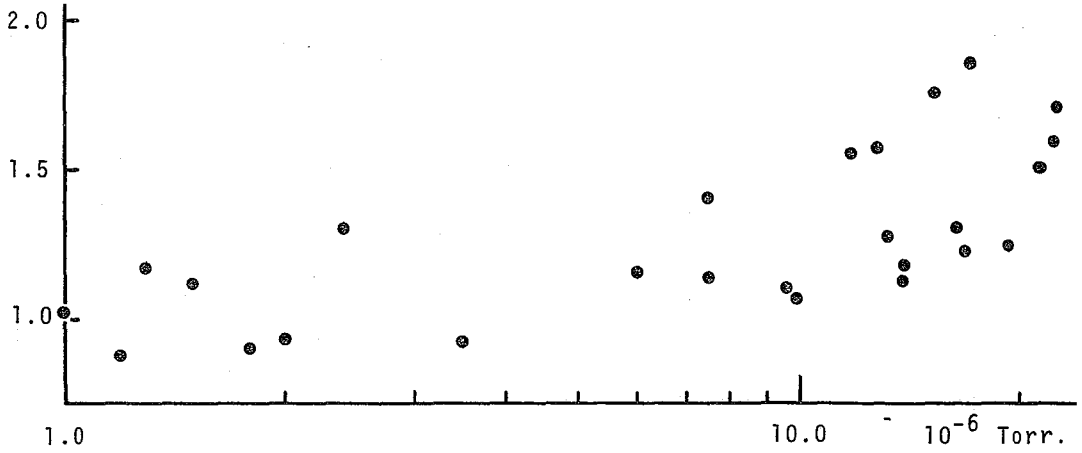


図2. XeによるAu^{8+}のシフト係数　よこ軸：ガス圧　たて軸：シフト係数

結果と考察　XeによるAu^{4+}のシフト係数とAu^{8+}のそれをそれぞれ図1と図2に示した。いずれもAu^{5+}を標準にした値である。Au^{8+}はAu^{4+}にくらべてイオン計数率の絶対値が小さいため一般にデータのバラツキが大きい。しかしAu^{4+}とAu^{8+}のいずれにおいてもガス圧1×10^{-6}～10×10^{-6} Torrにおいて$s\simeq1$であり，ガス圧が10×10^{-6} Torr以上では$s>1$となる傾向はあきらかに示されている。Au^{4+}については，これは10×10^{-6} Torr以上になるとAu$^{4+}+e\longrightarrow$Au^{3+}よりもAu$^{5+}+e\longrightarrow$Au^{4+}の方がおこりやすくなることを示している。一方，Au^{8+}については，以上のような中和反応の幾組かの総計でAu$^{9+}+e\longrightarrow$Au^{8+}が圧倒的におこっていることを意味している。これは荷電スペクトルに対する気体の効果が，i)中和作用のほかにii)まだ何かほかの形式（中和に反する）があることを示唆していよう。

2B-10

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

阪大工　品川睦明，西沢嘉寿成，武定　薫，○寺松英紀

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

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

実験　我々は^{147}PmのK殻電離確率及びそのエネルギー依存性を測定するにあたり，Fig. 1で示すファースト・スローコインシデンス回路を用いた。K-X線は通常のγ線用NaIシンチレーションディテクターを用い，β線はプラスチックシンチレーションディテクターを用いて検出した。ファーストコインシデンスは分解時間20 nsecで使用し，この出力をPHAのゲートパルスとして用い，スローコインシデンスを行なっている。試料は約1 mCiのプロメチウムの塩酸溶液をマイラー膜の上に落とし乾燥させて用いた。プラスチックシンチレーションディテクター及び試料は真空容器内にセットされている。またX線のエネルギーの較正は^{133}CsのK-X線により行ない，^{147}SmのK-X線のピークにおける制動X線はピー

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

$$P_K = N_K(1+g)/N_\beta \omega_K a \epsilon \Omega$$

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

文 献

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

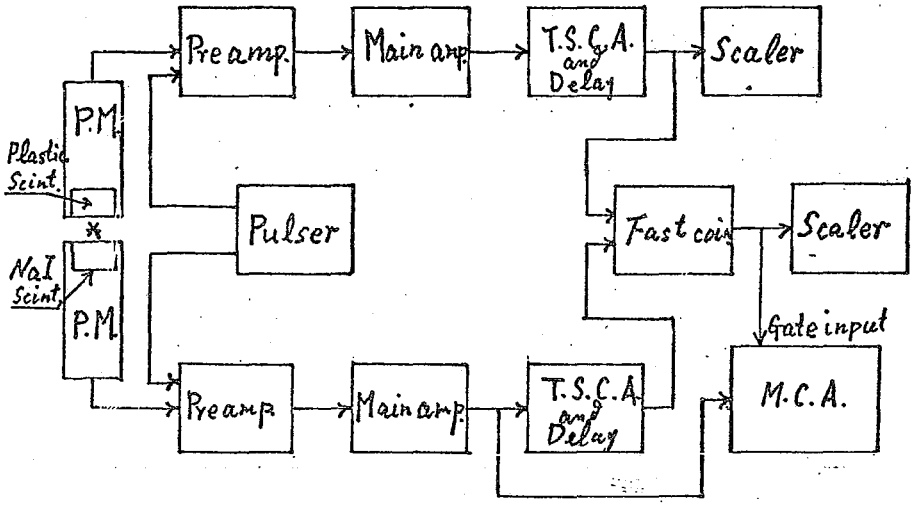


Fig. 1 ブロックダイヤグラム

2B-11

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

阪大工　品川睦明, 西沢嘉寿成, ○成定　薫, 寺松英紀

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

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

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

理論　α粒子の速度はK殻電子の速度よりもはるかに小さい。たとえば^{210}Poから放出される5.3 MeVのα粒子の速度をv_αとし，K電子の速度をv_eとすると，$v_\alpha/v_e = 0.087$である。周知のようにβ粒子の速度は殻電子の速度よりもはるかに大きいのでβ壊変にともなう内殻電離確率は，いわゆる *sudden perturbation*（瞬間摂動）として取り扱われているが，上記の理由からα壊変にともなうK殻電子の電離は *adiabatic perturbation*（断熱摂動）として取り扱われなければならず，その電離確率はきわめて小さい。[1]　もっともL殻や，さらに外殻の電子については *sudden perturbation* として取り扱うことができ電離確率も大きい。

実験　^{210}Poの壊変については，K殻及びL，M殻の電離確率を求めた先駆的な実験がすでに報告されているが，[2,3] それらはすべて，いわゆる絶対測定であり，線源調整の条件の差異に起因する測定値のばらつきが比較的小さいとはいえ存在する。そこで本実験ではα-K・X線のコインシデンス測定を行なった。線源は硝酸ポロニウムをマイクロピペットで直径1 cm厚さ1/10 mmのマイラープレート上に滴下し赤外線ランプで蒸発乾固した。このプレートをα線用半導体検出器にセロテープによりマウントした。娘原子の^{206}PbのK・X線はウェル型NaIシンチレーターとフォトマルで検出し，エネルギーの較正には^{228}Thの84 KeVのγ線を用いた。測定に用いたコインシデンス回路のブロックダイヤグラムを図1に示す。半導体検出器とシンチレーションカウンターからの出力はそれぞれ半導体用プリ・アンプ，

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

文　献

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

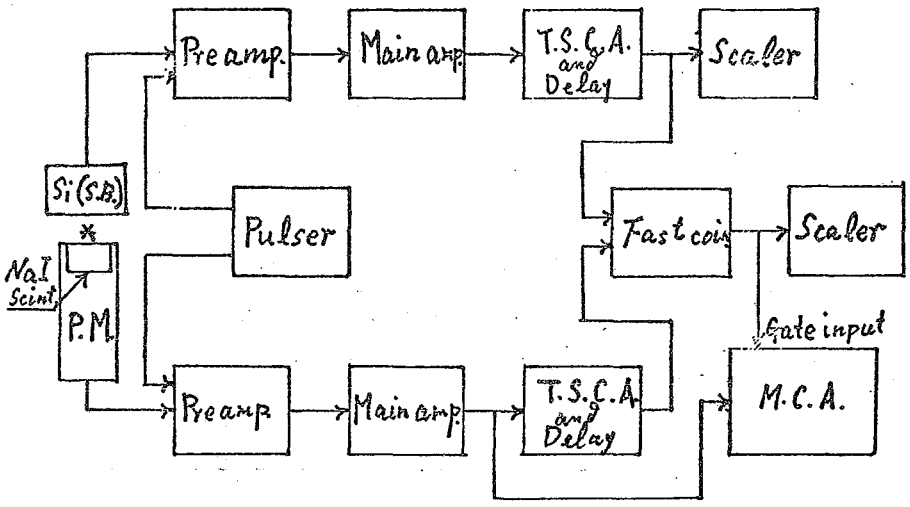


図1、ブロックダイヤグラム

3B-1

ジルコニウム－95のDecay

原研　○鈴木敏夫，中原嘉則，梅沢弘一

緒言　^{95}Zrは比較的長寿命の核分裂生成物であって，原子炉燃料の燃焼率の非破壊測定において重要な核種の一つである。γ線強度からその核種の絶対量を算出するためにはまず何よりも測定にかゝるγ線の放出比が正確に決められていなければならない。^{95}Zrは半減期が同程度である娘核種^{95}Nbに壊変し，かつこれが極めて近いエネルギーのγ線を放出するために，decay schemeが比較的簡単であるにもかゝわらず，各γ線の放出比は最近まであまり正確に定められていなかった[1]。Foin[2]らは^{95}Nbを分離した^{95}Zrの各γ線の相対強度，および^{95m}Nbの半減期ならびにそのγ線および内部転換電子の強度を測定した。またBrahmavarら[3]は^{95}Zr－^{95}Nbの試料を用いて，Ge(Li)検出器を用いてγ線を，Si(Li)検出器により内部転換電子を測定した。演者らは一度娘核種を完全に分離した^{95}Zr試料をつくり，^{95}Zrの724 KeVと756 KeVのγ線の減衰，および^{95}Nbの766 KeVのγ線の生成を時間を追って測定し，図に示したdecay schemeが正しいと仮定して，各崩壊定数を求めることを試みた。

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

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

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

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

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

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

F(1), F(2)はそれぞれ次のような関数である。

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

(1)および(2)式より次の関係を得る。

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

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

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

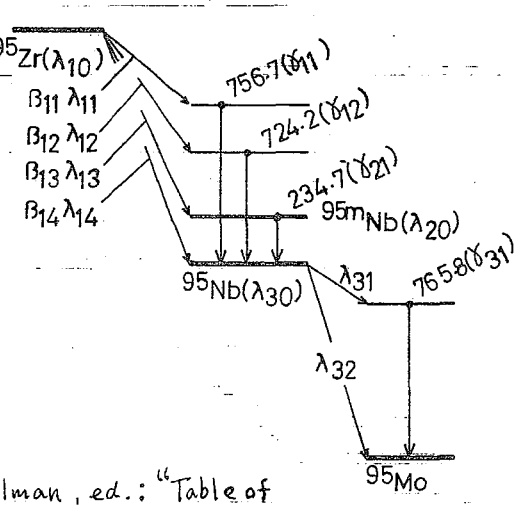
$$\frac{(\lambda_{11}+\lambda_{12}+\lambda_{14})\lambda_{31}}{\lambda_{11}}=A\ ,\quad \frac{\lambda_{13}\lambda_{31}}{\lambda_{11}}=B\ ,\quad \frac{(\lambda_{11}+\lambda_{12}+\lambda_{14})\lambda_{31}}{\lambda_{12}}=C\ ,\quad \frac{\lambda_{13}\lambda_{31}}{\lambda_{12}}=D$$

従って^{95}Zrの各β転位の割合は，これらの値から次のように求められる。

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

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

結果　得られた結果を他の文献値と共に表に示す。I列の値は^{95}Zrおよび^{95}Nbの半減期を65.0 dおよび35.0 dとして算出したものであり，II列の値は本実験で実測した半減期63.3 dおよび35.4 dの値にもとずいて算出したものである。^{95m}Nbの半減期はいずれの場合も86.6 h[2]とした。I列の値はβ_{11}, β_{12}, β_{13}の総和が101.6%に達するが，II列では100.2±0.17%となりより妥当である。こゝでおこなった方法は電子強度などの測定を含まないので，この壊変系列の各核種の半減期が正確になればより正しい値を求めることができる。なお$\lambda_{31}/\lambda_{30}$の値は0.999[3]と報告されているのでこの値の変化による影響は小さいものと思われる。



	% β decay				
	Ref.(1)	Ref.(2)	Ref.(3)	I	II
β_{11}	49	54.1	54.6±0.5	54.6±0.3	54.3±0.1
β_{12}	49	44.7	44.2±0.5	44.1±0.2	43.8±0.1
β_{13}	2	1.2	1.0±0.1	2.9±0.3	2.1±0.1

文献　1) C.M. Lederer, J.M. Hollander, I. Perlman, ed.: "Table of Isotopes" 6th Edition (1967) Wiley; 2) C. Foin, J. Oms: Nucl. Phys. A123, 513 (1969); 3) S.M. Brahmavar, J.H. Hamilton: Phys. Rev. 187, 1489 (1969)

3B-3　　質量数100近傍の核分裂片構造

京大原子エネルギー研　西 朋太　°今西信嗣

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

既知のβ安定線から離れた核種は，

① β安定線の延長上にある質量数が300にも達する領域

② 陽子数が中性子数にひっぱられるかあるいはそれ以上のいわゆる陽子過剰領域

③ 中性子過剰領域

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

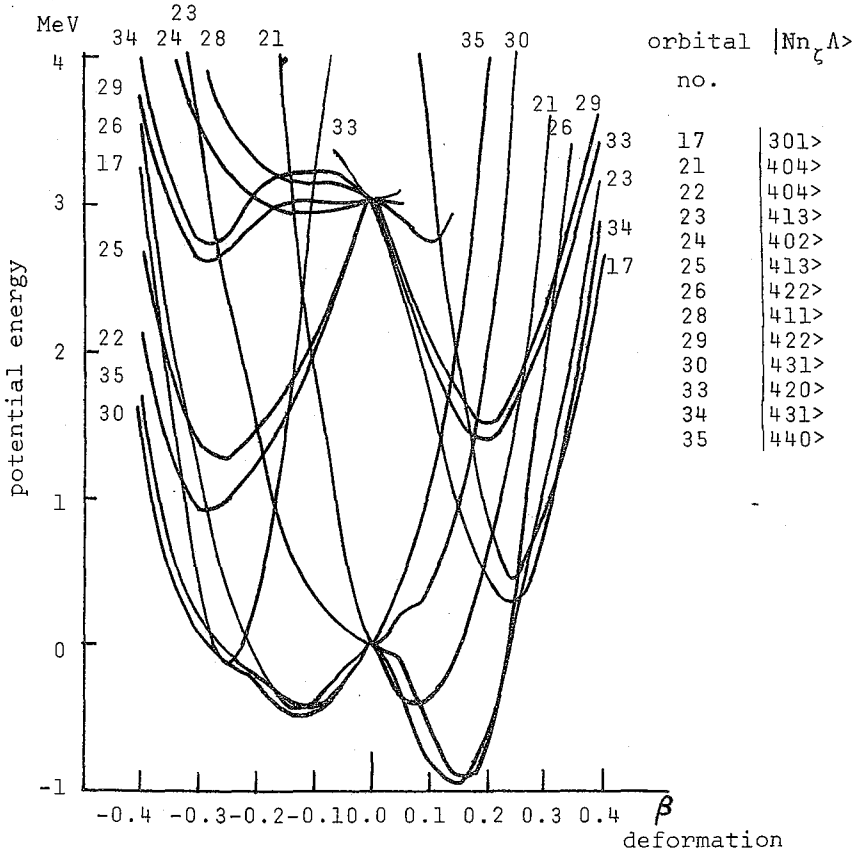
これらのうち本研究目的とする質量数100近傍の核分裂片は③に属する中性子過剰の核である。これらの核の研究は上記の一般的な興味のうちとくに，以下の2点に留意して行ないつつある。

① 新しい変形領域を探る：原子核を単一粒子近似する際，現象的に2つの相互作用つまりpairingとquadrupole相互作用が残る。前者は核全体をまるくし，後者は歪める。粒子数が魔法数から離れるにつれて，後者の影響が強くなるので核は歪むと考えられる。質量数100近傍の核分裂片は変形が予想されるが，β線から離れているためこれまでほとんど研究されていない。この領域の核は実際に変形しているが，その変形はprolateかoblateかあるいは軸非対称な変形であるかが問題となる。

② 核分裂機構との関連：最近核分裂直後の核分裂片から放出されるγ線あるいは内部転換電子などの測定が行なわれ，それらをもとにして，scission時の配位さらには核分裂機構の探求を目的とした研究が行なわれつつある。ところで核分裂に際し，放出される分裂片対のうち軽い分裂片群の多くはβ安定線から遠く離れた核である。これら軽分裂片の構造等はほとんど解明されていず，その解明は核分裂機構の解明とも大きく結びつくものと考えられる。

以上の2点に留意して，まず変形の点を検討することから初めた。Nilsson模

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



Potential energy surface for ^{103}Rh nucleus.

An unpaired nucleon moves in a given orbit.

3B-4　　^{28}Mg を生成する諸反応の反応断面積

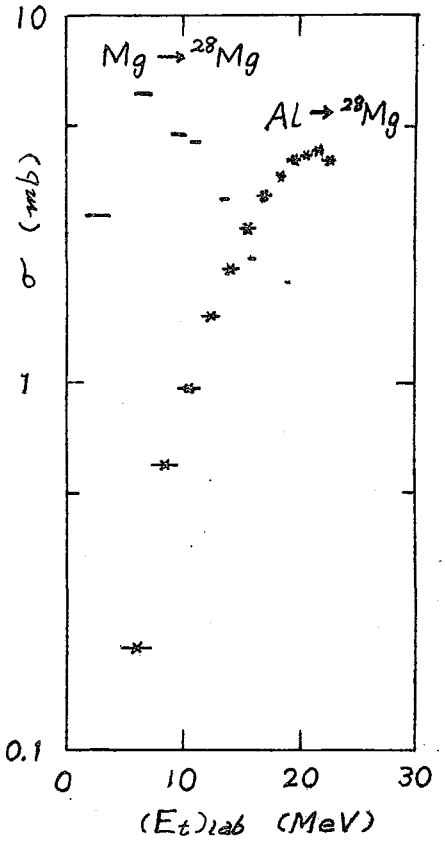
○古川路明（名大理），野崎正（理研），関李紀（東教大理）
久米三四郎（阪大理）

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

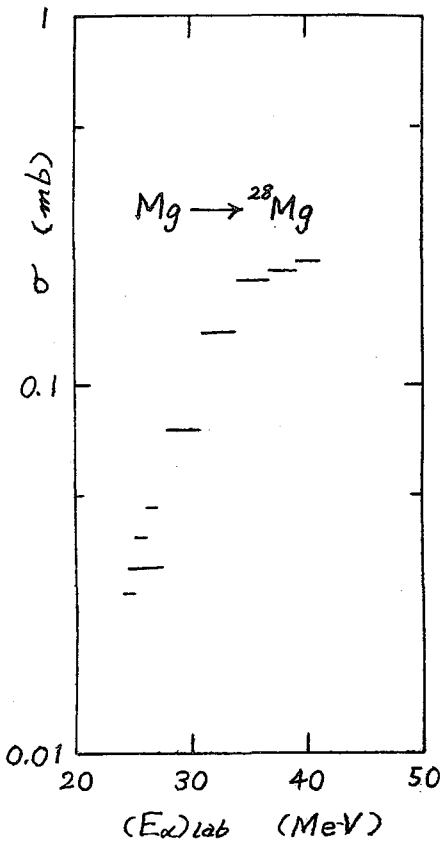
2. 方法　照射は理研サイクロトロンによった。ターゲット試料としては，マグネシウムはタンタル箔上に真空蒸着したもの（～1 mg/cm²）または薄板（15～20 mg/cm²），アルミニウムは箔（～25 mg/cm²），ケイ素は板（70 mg/cm²）をそれぞれ重ね合せたものを使用した。放射能測定には Ge(Li) 検出器と NaI(Tl) 検出器を併用し，^{28}Mg-^{28}Al の γ線（0.031, 0.40, 0.95, 1.35, 1.78 MeV）を計数した。検出器の計数効率は種々の γ線放出体の標準線源を用いて決定した。必要ある場合には副生した ^{24}Na から化学的に ^{28}Mg を分離した。

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

第1図　triton 入射の際の励起関数



第2図　α粒子入射の際の励起関数



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

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

3B-5

鉄の陽子照射の励起関数

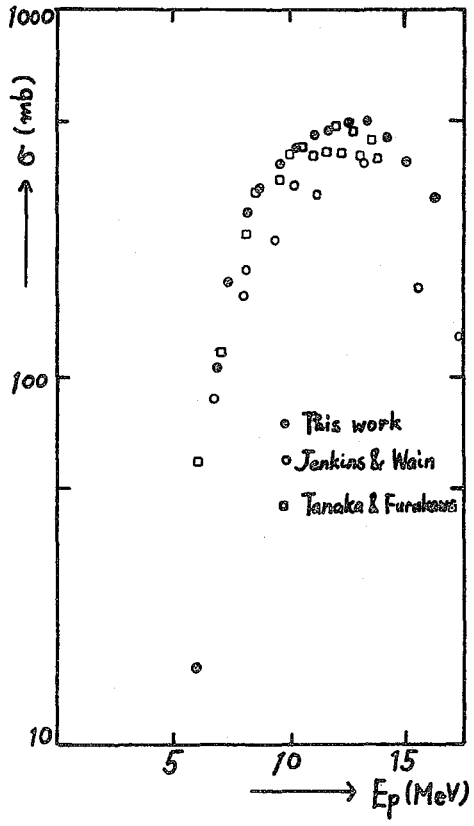
志津里公子，古川路明　（名大理）

1. 目的　低エネルギー領域の核反応を統計的方法によって取扱うことはこれまで既に多く行われてきた。種々の反応の励起関数の測定値が報告されてはいるが中重核付近の核をターゲットとするα粒子を放出する反応の励起関数については未だ数少い。Kaufman[2] は $^{60}Ni(p,\alpha)^{57}Co$, $^{58}Ni(p,\alpha)^{55}Co$, $^{58}Ni(p,2p)^{57}Co$, $^{58}Ni(p,pn)^{57}Ni$ の各核反応についての励起関数を測定し　統計的取扱いを行った。
今回の実験は天然の鉄に陽子を照射して生ずる $^{56}Fe(p,n)^{56}Co$, $^{57}Fe(p,\alpha)^{54}Mn$, $^{54}Fe(p,\alpha)^{51}Mn \Rightarrow {}^{51}Cr$ の各反応の核反応断面積を測定し，統計モデルによる計算結果と比較して最も適当なパラメターを求めること，さらにKaufmanの結果とあわせて比較検討することを目的とした。
以上の結果を用いて $^{56}Fe(p,\alpha)^{53}Mn$ の反応の励起関数を求め，また実際に測定もして　両方の結果をあわせて考察できるように現在行っている。

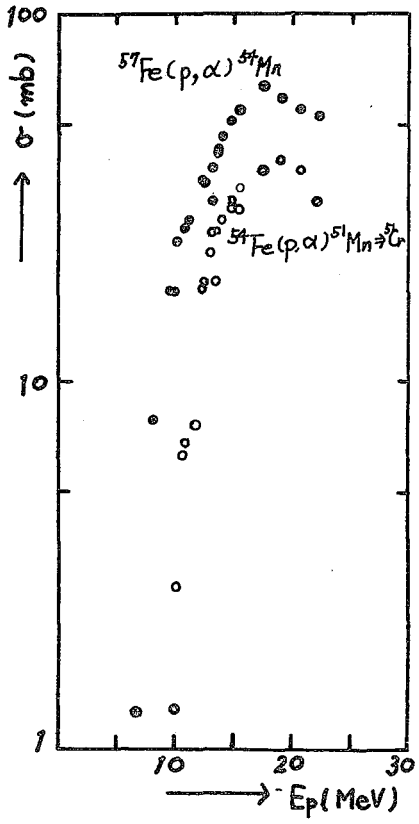
2. 方法　陽子照射は理研サイクロトロン（Ep ≃ 15 MeV）および東大核研シンクロサイクロトロン（Ep ≃ 52 MeV）からの陽子ビームを用いて行い　ターゲットとしては天然のFe箔とCu箔とAl箔を重ねあわせたものを使用した。各ターゲットに対する照射エネルギーは飛程－エネルギーの関係を用いて計算した。入射粒子はファラディカップに集めた電気量をビームカレントインテグレーターで測定して決定すると共に $^{65}Cu(p,n)^{65}Zn$ のモニター反応を用いて較正した。ターゲット中に生成した ^{56}Co は化学分離前に 3″φ×3″ NaI(Tl) シンチレーターを用いて測定した。その後ターゲットを塩酸－硝酸で溶解し陰イオン交換樹脂で塩酸濃度を変えることにより Mn, Cr と Co, Fe を各々分離した。^{54}Mn と ^{51}Cr とは同じフラクションにとり同時に1½″φ×2″ NaI(Tl) 井戸型シンチレーターで測定し　計数効率は ^{54}Mn と ^{51}Cr との各々の標準溶液を用いて決定した。

3. 結果　励起関数の計算に必要な核データは Table of Isotopes [2] から得た。$^{56}Fe(p,n)^{56}Co$ の励起関数を第1図に示し，Tanaka & Furukawa[3], Jenkins & Wain[4] らの測定値と比較した。$^{57}Fe(p,\alpha)^{54}Mn$, $^{54}Fe(p,\alpha)^{51}Mn \Rightarrow {}^{51}Cr$ の励起関数は第2図に示した。統計モデルにより，このデータを用いて得られるパラメターを使って求める $^{56}Fe(p,\alpha)^{53}Mn$ の反応の励起関数は目下計算しつつある。
また濃縮同位体 ^{56}Fe, ^{54}Fe にプロトンを照射して，中性子放射化分析法を用いて実際に測定するべく努力している。

第1図
$^{56}Fe(p,n)^{56}Co$ 反応の励起関数



第2図
$^{57}Fe(p,\alpha)^{54}Mn$, $^{54}Fe(p,\alpha)^{51}Mn \Rightarrow {}^{51}Cr$
反応の励起関数



文献

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

3B-6　　中性子数50付近の(n,2n)反応

東北大、理　○玉木洋一　鍛冶東海　塩川孝信

緒　言

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

実　験

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

結　果

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

以上の結果に基づき、核準位密度式として種々考えられるが、一例としてConstant Temperatureの場合の解析結果を示す。非弾性散乱断面積はFlerov[3]らの値を、Pairing EnergyとしてはCameron[4]の値を採用した。各図中にPairinEnergy考慮した場合、しない場合の最適のTの場合もあわせて記した。計算によって、

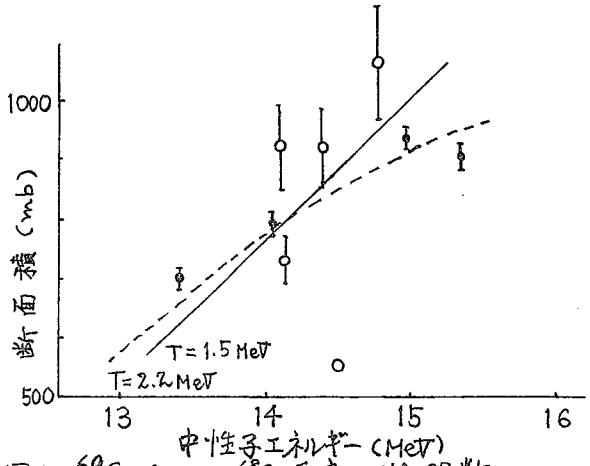


図1 $^{69}Ga(n,2n)^{68}Ga$ 反応の励起関数

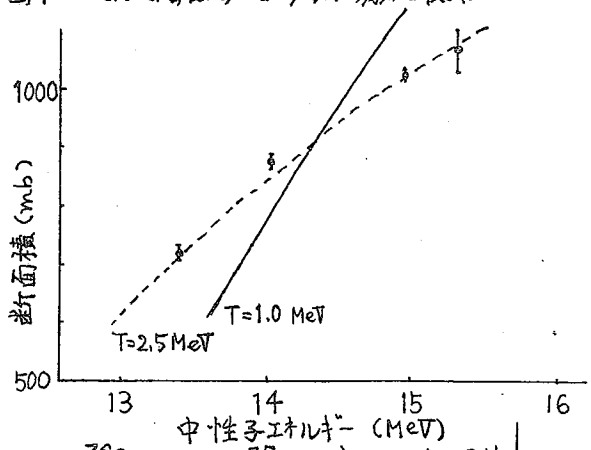


図2. $^{76}Se(n,2n)^{75}Se$ 反応の励起関数

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

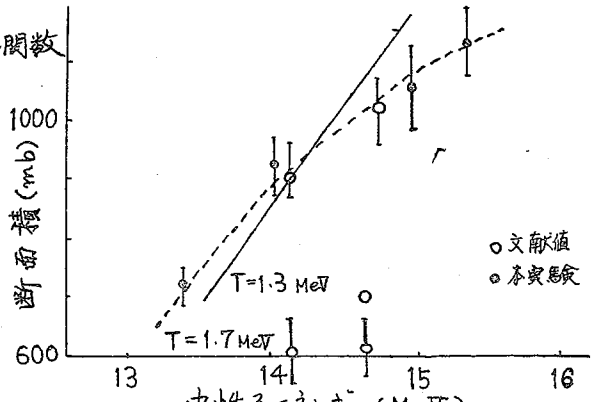


図3 $^{89}Y(n,2n)^{88}Y$ 反応の励起関数

—— Pairing Energy 考慮した場合
----- 〃 〃 考慮しない場合

文献

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

3B-7

原子核の準位密度に対するshell効果と変形の影響

京大原研* 新潟大理** 西 明太*, 中原弘道**, 岡本弘信*

緒言　核分裂において saddle 点での核及び scission 時の核分裂片は励起エネルギーの分布だけでなく原子核の変形も伴なっていると考えられるので、変形を考慮した統計論的な取扱いがなされるべきであろう。先に行なった準位密度パラメターの取扱いに1)に採用した準位構造 — Fermi ガス模型に基ずく準位が shell 効果のためにある程度 bunching し、bunching の程度が変形の関数である模型 — に基ずいて準位密度の shell 効果、原子核の変形及び励起エネルギー依存性を検討した。

方法　粒子数が N, 全エネルギーが E である系の大きな分配関数の対数は

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

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

$$\Omega = \sum_1^\infty G_r \int_{h_r}^{h_{r+1}} d\epsilon \; \log\left[1+\exp\left(\frac{\mu-\epsilon}{t}\right)\right] \tag{2}$$

$$= \frac{\mu}{t}\sum_1^{m-1} G_r(h_{r+1}-h_r) - \frac{1}{t}\sum_1^{m-1} G_r(h_{r+1}^2 - h_r^2)/2 + G_m\left(\frac{\mu-\epsilon}{2t}\right)^2$$
$$- t\sum_1^{m} (G_r - G_{r-1}) F_2\left(\frac{\mu-h_r}{t}\right) + t\sum_{m+1}^{\infty}(G_r - G_{r-1}) F_2\left(\frac{h_r-\mu}{t}\right) + \frac{\pi^2}{6} G_m t, \tag{3}$$

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

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

$$\frac{1}{G_r} = \frac{h_{r+1} - h_r}{M_k - M_{k+1}} \qquad : M_k \text{ は magic number}$$

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

$$N = t\frac{\partial\Omega}{\partial\mu_n}, \qquad Z = t\frac{\partial\Omega}{\partial\mu_p} \tag{5A,B}$$

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

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

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

$$a = \frac{S^2}{4U'}$$ ：U'はpairing効果を引いた励起エネルギー，

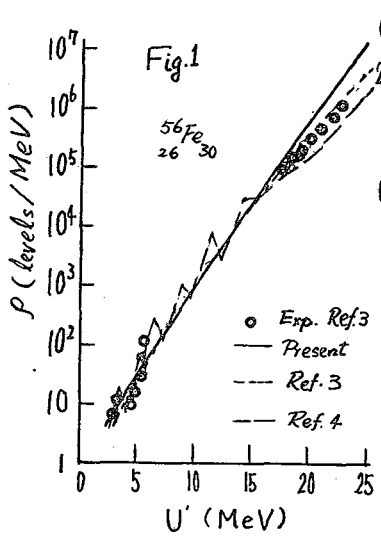
$$\rho = \frac{\exp(S)}{(2\pi)^{3/2} D^{1/2}}$$ ：Dは鞍部点におけるΩの二次微分行列式.

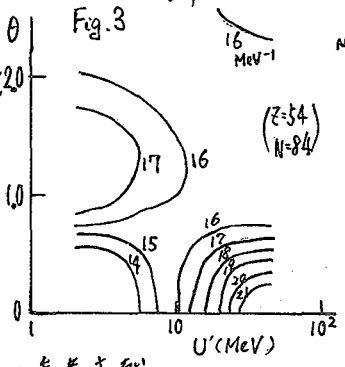
<u>結果と考察</u>　以上の取扱いによって$^{56}_{26}Fe_{30}$（変形は0）の準位密度を求めた結果を図(1)に実線で示す。Fermiガス模型による計算結果[3]とNilsson準位模型及びBCS理論にもとずく取扱い[4]によって求められた結果をもそれぞれ実線・破線で示す。実験値との一致はかなり良い。

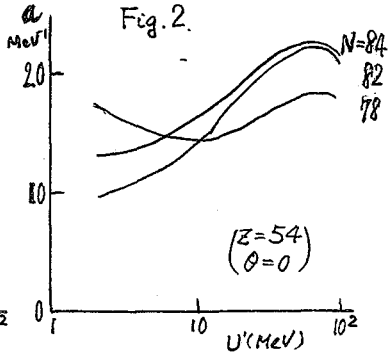
上に述べた方法によって求めた結果を更に図(2)，図(3)に示す。N＝82近傍でshell効果がどのように準位密度パラメーターに影響を及ぼすかを検討したのが図(2)である。この場合Z＝54とし核の変形はθ＝0とした。

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

現象論的にbunchingの効果を核の変形パラメーターの関数[1]とした準位模型にもとずいて検討したが，更にマクロスコピックな準位構造からNilsson模型及びBCS理論にもとずく取扱いも比較検討中である。







<u>参考文献</u>

(1) 西ら；第14回放化討論集 1B-11 (1970)

(2) A. Gilbert ; UCRL-18095 (1968)

(3) J.R. Huizenga et al.; UR-NSRL-28 (1970)

(4) M. Hillman and J.R. Grover ; Phys. Rev. <u>185</u> 1303 (1969).

3B-8

^{241}Am 中性子核分裂の飛程について

京大原研* 西 朋太*, 藤原一郎*, ○中原弘道**
新潟大理** 今西信嗣*, 岡本弘信*

我々の研究室では ^{241}Am 中性子核分裂について一連の研究をしてきている。先ず ^{241}Am 熱中性子核分裂の質量収率分布[1]および質量収率の peak-to-trough 比の照射中性子エネルギー依存性について不完全ながら報告した[2]。今回は、^{241}Am 中性子核分裂片の飛程測定について述べ、この核分裂系の運動エネルギーを（$^{241}Pu+n$）の運動エネルギー分布とくらべ且つ良く知られている運動エネルギーの systematics にもとずいてその特徴について論じてみる。

^{241}Am 熱中性子核分裂は周知の如く odd-odd 核を複合核とする sub-threshold fission である。現在までにこのような核分裂系の研究は皆無に近く、一般に受け入れられている核分裂の理論や systematics からは何等特異な結果を期待できないものの、やはり実験でその実を確かめてみる必要があると思われる。^{242}Am を複合核とする $^{240}Pu(d,f)$ 反応、$E_d=7.6$ MeV の際の核分裂片の運動エネルギーは ^{242m}Am spontaneously fissioning isomer の核分裂片の運動エネルギーと比較する為に Erkkila & Leachman[3] によって報告されている。

文献(1)で述べたように ^{241}Am を精製して ^{239}Pu を除き硝酸塩の形でターゲットにした。ターゲットは平均して 50 μg/cm² 程度の厚さで、バッキングとしてはアルミ箔を用いた。捕獲箔には 99.995 % アルミ箔・1.682 mg/cm² 及び 5.4 mg/cm² の二枚を用いた。ターゲット厚に対する補正を行なう為に 4π に捕獲箔をおいて 20 鎖列の平均飛程を求めた。

化学分離精製法は文献（1）の場合と同様である。又、ターゲットと捕獲箔との間に 0.2 mm のアルミ枠をおくことによって、^{241}Am が内側の捕獲箔（1.682 mg/cm²）に着かないようにして、非破壊法で 8 質量鎖列の平均飛程を求めた。飛程測定の結果を第一図に示す。実線は Neiler & Schmitt[4] の報告する ^{241}Pu 熱中性子核分裂片エネルギー分布に、中性子放出の補正を加えて飛程に換算したものである。図からわかるように飛程は A=106 付近から減少し始めて、対称分裂近傍で極小値をとり、A=132 付近で極大値をもつ。この傾向及び対称分裂近傍での落ち込みの度合は、^{235}U や ^{233}U の熱中性子核分裂の場合とほぼ同じである。しかし固体検出器で求めた Neiler ら[4] の値より、対称核分裂付近では飛程の落ち込みが顕著である。

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

の値に中性子放出の補正を加えたものである。　全般的にみて、我々の求めた値はNeilerらの求めた（$^{241}Pu+n$）の際の運動エネルギー値より4MeV位小さい。　文献(1)で報告した質量収率を第二図に示した値に乗じて、全平均運動エネルギーを求めると172MeV位になる。　この値はHydeが述べている系統性から求まる（$^{241}Am+n$）核分裂に対する予測値（174MeV）より2MeV小さく、Erkkila[3]の報告する（$^{240}Pu+\alpha_{76MeV}$）核分裂片の全平均運動エネルギー（176MeV）より4MeV小さい。　またNeilerらの値（180MeV）より8MeV小さい。

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

参考文献

(1)西，藤原，石橋，中原，今西，関口；第13回放化討会要旨集 1B-3 (1969)

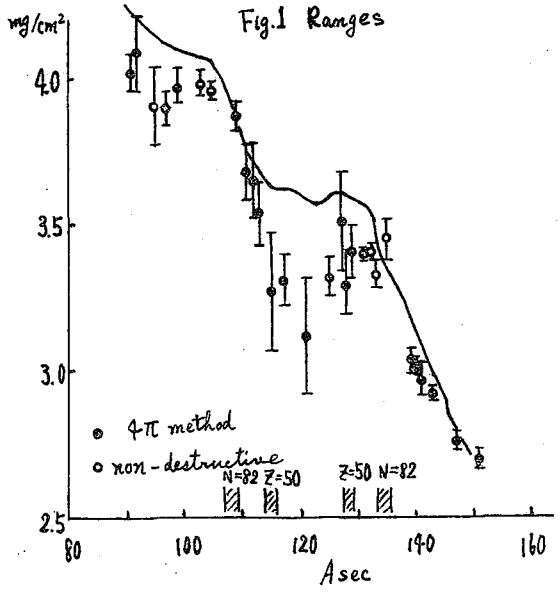
(2)　〃　；第14回　〃　1B-9 (1970)

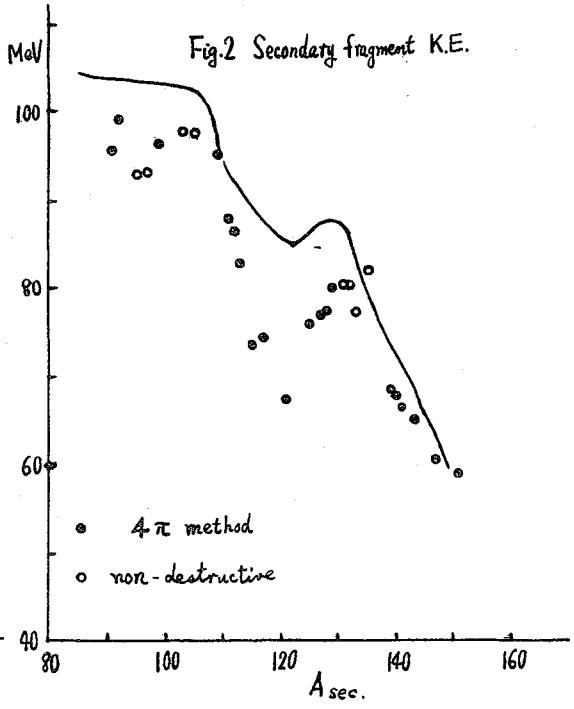
(3) B.H. Erkkila and R.B. Leachman ; Nucl. Phys. A108 689 (1968)

(4) J.N. Neiler, F.J. Walter and H.W. Schmitt ; Phys. Rev. 149 894 (1966)

(5) H. Nakahara, J.W. Harvey and G.E. Gordon ; Can. J. Phys. 47 2371 (1969)

(6) E.K. Hyde ; 'The Nuclear Properties of the Heavy Elements' III (1964)





3B-9

ウランの熱中性子核分裂における^{148}Pmの独立収率

原研　梅沢弘一

緒言　^{148}Pmは，核異性体42d ^{148m}Pm(6-)と5.4-d ^{148g}Pm(1-)とが存在する遮蔽核種であって，これらの核分裂収率を測定すれば，非対称核分裂の分裂片における核電荷分布ならびに核異性体比について知見をうることができる。演者はさきに，^{233}Uおよび^{235}Uの熱中性子核分裂における^{148}Pmの核分裂収率の測定を試み，部分鎖列収率(fractional chain yield)の上限値として，それぞれ8×10^{-6}および3×10^{-6}の値をえた。[1] その後Bächmann[2]は^{235}Uの熱中性子核分裂について^{148m}Pmと^{148g}Pmの部分鎖列収率を，それぞれ6.7×10^{-5}および$<10^{-5}$と報告した。このくいちがいをたしかめるために，本実験では，より良い実験条件の下で再測定をおこなった。

実験　ウラン試料には，塩酸系陰イオン交換で精製した^{233}Uおよび93%^{235}Uの八三酸化物を用い，それぞれ20mgを銅ハクにつつんだ。これを同じく銅ハクにつつんだ100mgの96%^{146}Nd酸化物，および1mgのコバルト中性子束モニターと共に石英管に封入し，JRR-3の反射体中の気送管で50時間照射した。この位置の中性子束は2×10^{11}n/cm^2.sec，^{197}Au(n,γ)^{198}Auの Cd比 2×10^2であった。照射後試料は塩酸と硝酸の混酸に溶解し，イオン交換法によってPm，Nd，Csを分離し，[1] アルミニウム枠にはったマイラー膜上にマウントし測定試料とした。Pm試料は，50ml同軸型Ge(Li)検出器(FWHM=2.4keV at 1332keV)の表面に5mm厚のアクリル板を介して密着させ，4096チャンネルのADCを用いて測定した。^{148m}Pmは551keVと630keVのγ線，^{148g}Pmは1465keVのγ線によってそれぞれ定量した。

結果　求めた部分鎖列収率の値を表にまとめた。これらの値はBächmann[2]の測定値よりはるかに小さく，前報[1]の範囲と合致している。Wahl[3]の求めた中性子放出数を用いれば，^{148}Pmの属する分裂片の質量は$A'_H=149.6_2$であり，^{235}U(nd,f)における相補分裂片質量は$A'_L=86.4$となり，A'の精度±0.3を考慮すれば^{86}Rb ($A'_L=87.0_8$)のそれにほゞ相当する。148と86とが互に^{235}Uの相補核分裂生成物であるとして，^{148}Pmと^{86}Rbの部分鎖列収率，1×10^{-7}および，1.4×10^{-5}[2]とからこれらの分裂片における核電荷分布曲線，$y=(c\pi)^{-1/2}\exp[-(z-z_p)^2/c]$，の巾を求めると，$c=0.7$となった。核異性体比の精度は余り良くないが，^{233}Uにおける値3.7±1.0は，^{131}Te(1/2,3/2)について報告されている値2.1[4]よりはやゝ大きい。

Target	Fractional chain yields	
	^{148m}Pm(6-)	^{148g}Pm(1-)
^{235}U	$(4\pm2)\cdot10^{-8}$	$(4\pm4)\cdot10^{-8}$
^{233}U	$(7.7\pm0.2)\cdot10^{-7}$	$(2.1\pm0.6)\cdot10^{-7}$

1) H.Umezawa, JAERI-1103('66); 3) A.C.Wahl et al, 2nd IAEA Symp. Phys. Chem. Fission, IAEA-SM-122/116 ('69);
2) K.Bächmann, Radiochimica Acta, 9, 27('68); 4) D.G.Sarantites et al., Phys. Rev. 138, B353('65)

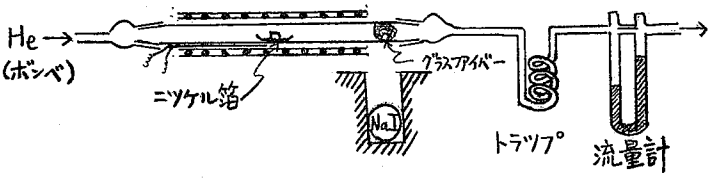
3B-10　　α粒子で照射したニッケルターゲットからの亜鉛の蒸発速度

阪大理　　久米三四郎

研究の目的　　阪大のＩＳＯＬ（オンライン同位体分離器）グループは，現在ＩＳＯＬ１号機の組み立てを進めている．ＩＳＯＬにおいては，ターゲット中から，目的とする生成放射性核種を迅速にとり出すことが，実験の成否をきめるポイントの一つである．われわれは手はじめとして，生成放射性核種を高温度のターゲットから蒸発させてイオン源に送りこみ，そこでイオン化して質量分離器に導く，いわゆる蒸発型のターゲット系を試みることにしている．この研究では，α粒子で照射したニッケルターゲット中に生成したＺｎ放射能の蒸発速度を測定し，ＩＳＯＬターゲット系の必要温度をきめるとともに，短寿命放射性核種の収率の推定を行なうことを目的としている．

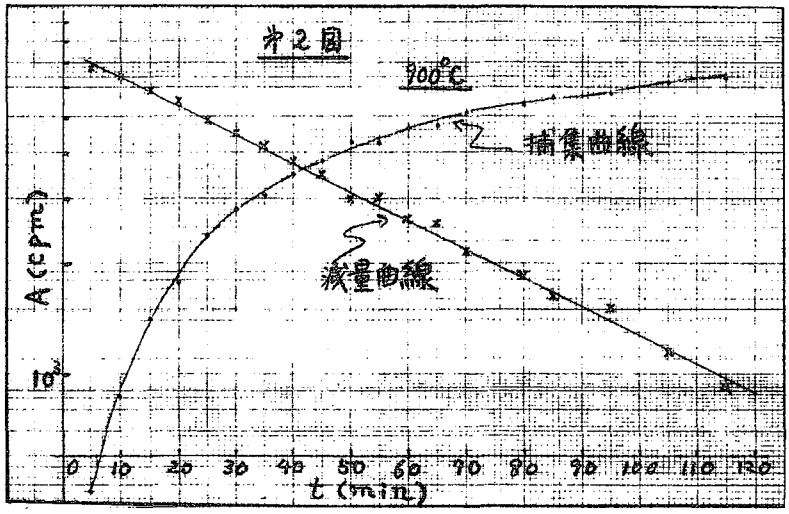
実験方法　　対象にした核種は，^{60}Ｎｉ（α，２ｎ）反応で生成する^{62}Ｚｎ（９ｈ）である．阪大サイクロトロンからの２５ＭｅＶα粒子で，冷却用の銅ブロック上に押えつけた厚さ１０μｍのＮｉ箔を約２時間照射．照射ターゲット箔を約１２時間放置して^{63}Ｚｎ（３８ｍｉｎ）を減衰させた後，照射部分（径約１０ｍｍ）をきりとってタングステンボート上に置き，第１図に示すような石英の燃焼管の中央に挿入．管内の空気をＨｅガスを通じて追い出した後，電気炉で所定の温度にあげ，蒸発してくる^{62}Ｚｎを，Ｈｅガスを通しつゝとり出し，管の出口につめた硬ガラス製のグラスフアイバー上に捕集．捕集された^{62}Ｚｎからの消滅γ線を，ＮａＩ計数器で測定し，その計数率の時間変化を追跡する．燃焼管中の温度は±５°Ｃの範囲で一定に保つ．測定温度範囲は，蒸発速度を精度よく測定できるということで限られ，８００，９００および１０００°Ｃの３点をえらんだ．Ｈｅガスの流速については，輸送過程が律速にならないほどには速く，管内の温度を一定に保つ程度に遅い必要がある．実験結果から，少くとも３５～１４０ｍℓ／ｍｉｎの範囲で両方の要求が満足されることを確かめ，主として，１４０ｍℓ／ｍｉｎの流速で実験した．

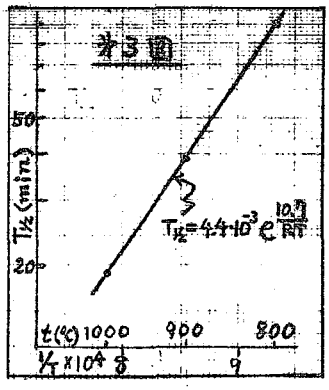
第１図



実験結果　　捕集された放射能の時間変化の１例を第２図に示す．それぞれの

点での計数率は，^{62}Znの半減期について補正した値である。かなり飽和値に近ずいたいくつかの点を用いて，無限時間後の捕集計数率の最確値をもとめ，それを初期放射能値とした，ニツケル箔中での^{62}Znの減量曲線が得られる。それも第2図に示してある。図から明らかなように，この曲線は，片対数グラフ上で直線とみなすことができる。同じような関係は，他の2つの温度についても得られる。これらの結果は，^{62}Znの蒸発速度が，ニツケル箔中の存在量の1次反応式であらわされることを示し，その半減期は，3つの測定温度に対して，それぞれ，90，39および23minである。これらの半減期の値を，絶対温度の逆数に対してプロットしたのが第3図である。3つの点は完全に直線にのり，単一の速度過程に属していることを示しており，直線の勾配から，活性化エネルギーの値として，10.7Kcal／molが得られる。





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

NaI(Tl)検出器によるγ線スペクトルの計算機解析

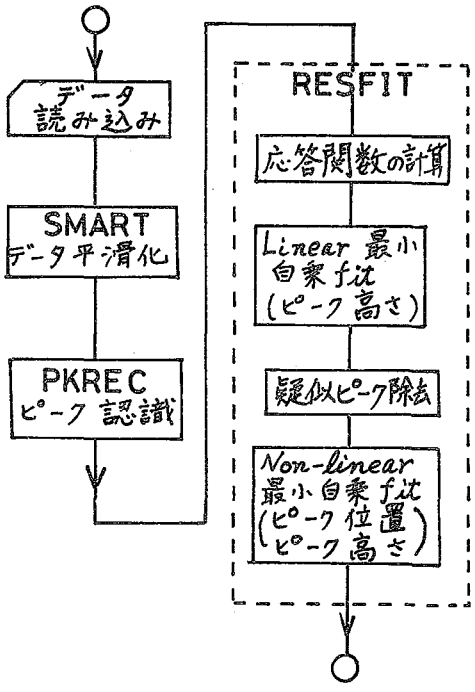
3B-11

（原　研）　○関根俊明・馬場澄子・馬場宏・天野恕

1.緒言　演者らはNaI(Tl)検出器によるγ線スペクトルの自動解析を目的としてNaI(Tl)検出器のγ線に対する応答関数を解析関数で表現する研究を行ない，その成果は既に報告している[1]。今回はその成果を基にして開発したスペクトル解析プログラムについて報告する。プログラムは主としてピーク自動認識と応答関数を用いた最小自乗法からなる。ピーク自動認識は昨年の放化討論会で発表したGe(Li)検出器によるγ線スペクトル解析用コードBOB-7[2]に若干の変更を加えたもので行なっており、低分解能スペクトルにおいても十分有用であることを確認した。これによって見出されたピークは、応答関数＋2次関数という形でfitさせた。実測値と計算値との比較を行なった結果を論じると共に、その際に一致の尺度として従来用いられて来た量χ^2（カイ自乗）が必ずしも尺度として適当でないことを指摘し、より妥当な量を導入した。

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

Fig. 1　プログラム全体の流れ図



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

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

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

ここでnは最小自乗fitに使ったチャンネル数、mはγ線の数である。良く一致した場合のRの値は研究者によって異なっており、2〜4あるいは1〜25という報告されている。すでにSalmon[3]が指摘していることであるが、高計数値のデータにfitした場合にRの値は大きくなり適合度の尺度としては不適当である。演者らは、応答関数の誤差がデータの統計的誤差に較べて無視しえなくなったときRが大きくなることに着目し、次の量を導入し、高計数値のデータへのfitの場合に有効であることを確認した。

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

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

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

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

3B-12

光電ピーク法によるγ線スペクトルの解析

原研 ○馬場 宏・馬場澄子・岡下 宏・鈴木敏夫

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

II. プログラムの機能：読み込まれたデータは，サブプログラム"SMART"の中でたたみ込み法によって平滑化され，1次微係数が求められる。この1次微係数は次のサブプログラム"PKREC"の中で，適当に設けられたしきい値と比較しつつピークを見つけるのに用いられる。"PKREC"の中で得られる情報として，ピークの境界とピーク位置ならびにピークの多重度がある。各ピーク群は，次のサブプログラム"PKFIT"の中でガウス曲線を用いる非線形最小自乗フィッティングによって単一ピークに分解されそれぞれのピークの位置と面積が求められる。ここまでで一応の解析は終了するが，さらに光電ピークのエネルギー決定，およびγ線強度の算出にはサブプログラム"ENGEF"を呼び出す。エネルギー較正曲線または計数効率曲線はあらかじめ求められている曲線の次数と係数を与えてもよいし，標準スペクトルとそのエネルギー値および絶対強度を与え"ENGEF"の中で作らせてもよい。あとの場合には，内部較正法と外部較正法のいずれを選ぶこともできる。結果の打ち出しはサブプログラム"OUTPUT"の中にまとめられていて，多様な書式の選択が可能である。またラインプリンターによってピークフィッティングの部分をプロットするサブルーチン"GRAFIC"と，全スペクトルをCALCOMP社のグラフィックプロッターを用いてプロットさせるサブルーチン"SPECTR"を内蔵する。プログラムは主プログラムのほかに16のサブプログラムから成り，4096チャンネルスペクトル解析用として所要記憶容量63K語，所要解析時間はFACOM 230-60で30秒程度である。

III. プログラムの性能：プログラムの性能を決定する第一の要因は平滑化の仕方である。たたみ込み法による平滑化を規定するパラメーターは1点のまわりの

平滑化に用いるポイント数とフィッティングに用いる多項式の次数の2つである。検討の結果，最良の結果を与える条件として，チャンネル数で表わしたピークの半値巾に等しいかまたはやや少ないチャンネル数をポイント数にとり，5および7ポイントの平滑化に対しては2次または3次曲線を，また9ポイント以上の平滑化に対しては4次または5次曲線を用いるのがよいことを見出した。プログラムの性能を左右する第二のしかも最も重要な要因は1次微係数と比較すべきしきい値の選び方にある。この場合，得られた結果は，各チャンネルの計数値の多少に無関係になるだけでなく，ピークの半値巾の変化に対してもできるだけ無関係であることが要求される。したがって，しきい値としてとるべき条件は必然的にかなり複雑なものになるので詳細は報文[1]に譲りここでは省略する。さらにGe(Li)検出器による高分解能スペクトル用のしきい値をほんのわずか変えるだけでNaI(Tl)検出器による低分解能スペクトルをも満足に解析できることが見出された。かくして得られた結果は，γ線スペクトル以外のスペクトルにも適用しうることが確かめられ，ここに汎用のスペクトル解析コードの完成を見た。

プログラムの性能を左右する第三の要因として，光電ピークの波形とピークの基底を構成するコンプトン・バックグラウンドの形をどうとるかという問題がある。有名なコード"SAMPO"では，光電ピークの形を複雑な関数で表わし，バックグラウンドは2次式で表わしている。しかし，ここ1，2年のあいだの技術の進歩によってNaI(Tl)検出器の光電ピークのようにGe(Li)検出器の与える光電ピークの形もガウス曲線にほぼ完全に適合されるようになり，"SAMPO"のように複雑な関数を用いる必要がなくなった。次にバックグラウンドの形については，コンプトンプラトーの高さに比してあまり大きすぎない光電ピークに対してはバックグラウンドを多項式で表わす方法はよい結果を与えるが，極めて大きい光電ピークに対しては本質的な不一致を与え，このことはとくにその大きなピークの高エネルギー側に近接する小ピークに致命的なエラーを与える。したがって我々は，バックグラウンドの多項式近似をあきらめ，ピーク領域の両端を(i)直線で結ぶ方法と(ii)計数値を対数表示した上で両端を直線で結ぶ方法の二通りを検討した。結果の信頼性をしらべる目的で^{137}Csのスペクトル（半値巾約3チャンネル）を選び，それ自身に，適当なチャンネルだけずらして適当なファクターで割ったスペクトルを人為的に重ね合わせたスペクトルの解析を行い，得られたピーク位置の再現性，面積の定量性をしらべた。その結果，いずれの場合にも半値巾以内に接近した二つのピークは分離不可能であった。半値巾以上離れている二つのピークについては，上記二つのバックグラウンドの形はそれぞれ一長一短がありはっきりと優劣はつけがたいが，少なくとも大きい方のピークに関してはいずれの場合も満足すべき結果を与えた。これらの詳細について述べる。

1) 寺場瑛子，岡下 宏，寺場 宏：日本原子力研究所報告 JAERI 1216 (1971).