

特 別 講 演

(C 会 場)

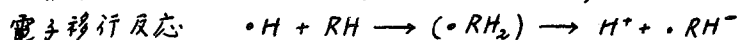
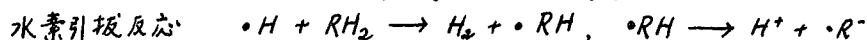
放射化学におけるラジカル性中間体の役割

(東大 教養)

松浦 二郎

核分裂生成物の元素の酸化状態は核変換に伴う化学効果のため予測が困難であり、生成物の分離確認のため添加されるキャリアーが正しくその役割を演ずるよう処置をしなければならない。臭状原子価をもつ放射性化合物の出現は、放射化学を通常の化学からいささか異なる独立した化学の分野として認めさせた。同時に通常の化学とラジカル化学の融合した化学の領域をつくりつつある。放射化学では複雑なラジカルの系に強よい関心がもたれているが、溶媒和電子、 H 、 OH ラジカル等の比較的簡単なラジカル性物質はどのような水溶液の反応にも関与し、大きな影響を及ぼすので特に重要と思われる。

核変換や放射線による直接のイオン化および励起状態からのイオン化により正イオン(または正孔)と電子の一对ができる。正イオンも電子も標的物質または媒質によりそれぞれ特有のラジカルを生成するが、少量の適当な添加物を加えておけばラジカルの特性を明かにすることができる。このような目的に用いられる添加物は予測するラジカルに対し特異的な反応をし、同時に定量的に反応が進行するものであることが必要である。二次的に生成するラジカル等に対しては別個の特異反応を観察するので、一次的なラジカルに対しては正孔スキヤベンジャー、電子スキヤベンジャーを用いる。ラジカル一般は電子受容体で、Pearson 硬軟酸塩基原理からは軟酸に属するものが多く、その反応には類型がみられる。還元性(電子供与性)とされている水素原子、 $\cdot H$ ラジカルにあつても、もっとも典型的な反応は水素引抜反応で、電子供与反応でも前駆的にルイス錯体形成が推定される。この反応のもとでは、 $\cdot H$ ラジカルはルイス軟酸といえるであろう。



中性の $\cdot H$ や $\cdot OH$ ラジカルの水知(一般的には溶媒和)は、水素やハロゲンの水知と同程度の自由エネルギー変化を伴うが、自由電子の水知は 2.8 eV (65 Kcal)と大きな値の自由エネルギーを伴う。電子の水知エネルギーは金属の仕事肉数に比べれば $\frac{1}{2}$ 程度であるが、塩基性の強よい溶媒中では溶媒和電子の活性は減少し、仕事肉数の小さいアルカリ金属からは溶媒和電子が生成し易い。特にアンモニア、 $HMPPT$ (ヘキサメチルホス^{ty}アミド)中における溶媒和電子は安定種に近い寿命をもち、クラウンエーテル、クリプテートなど大環状包接化合物を共存させると著しく安定性が増す。水知電子は還元剤の性質が強よい物質にはあまり活性を示さないだけでなく、硬酸とみられるアルカリおよび希土類金属イオンや硬塩基と見られるハロゲンアニオンなどとは反応がおそい。

水知電子は構造上水知ハロゲンイオンと類似英がある。ヨウ化物の溶液を低圧水銀灯で照射すると水知電子の反応が観察され、その紫外部吸収スペクトルは溶媒への電子移動によるスペクトルで、吸収極大の温度によるシフトなど、溶媒和電子の

水和構造はハロゲンイオン水和物の場合と対比される。G. Stein, A. Treinin¹⁾は Landau のポーラロンモデルを溶媒和電子に適用し説明をしている。水和電子の構造は平均質モデルと称し氷結晶の第一隣接層だけを溶媒構造として残し、他は均質な媒体とし水素原子類似のリドベルグ軌道における電子遷移から水和電子の光吸収を説明している。溶媒和電子の構造にもとづく電子エネルギー坐標図を用い、A. Henglein²⁾らは溶媒和電子の酸化還元電位を想定した。 $e_m + S \rightleftharpoons e_s$ で示される溶媒Sが可動性(自由)電子 e_m を捕え溶媒和電子 e_s となる反応で、電子非占有状態の溶媒が酸化係、電子占有状態の溶媒または溶媒和電子が還元係とする1電子酸化還元系を想定する。酸化還元電位はこの非占有と占有の二状態の中間にあるフェルミ電子エネルギーレベルが相当する。さらに水素原子・Hラジカルの水和プロトン H_{aq}^+ に対する酸化還元電位も $\cdot H_{aq}$ と電子占有状態、 H_{aq}^+ と電子非占有状態とし、水和電子同様の手法で $H_{aq}^+ + e_m \rightleftharpoons \cdot H_{aq}$ の電位を推定している。ラジカルの関与する反応は1電子酸化還元で電気化学的方法で求めにくいことが多いので、Henglein のラジカルの電位推定値には不確実なデータが多く含まれているにも拘らず興味深い。2電子反応で定結する一般の酸化還元反応の中間状態をこのような1電子過程の酸化還元反応のデータから解明しうることには大きな意義がある。

放射線を通当なラジカルスクイベンジヤーと組合せると特定のラジカル生成のための試薬がわりになる。1電子反応の過程をパルス放射線法により追跡し、中間状態の酸化還元電位を定める試みかなされている。キノーン・テモノン等の1電子酸化還元系を標準として多数の興味ある物質の関連する1電子酸化還元電位のデータが提出されつつある。現在これらのデータは細胞内の代謝、光合成などにおける電子伝達系の組合せに必要な物質に関するものが集積されている。

ラジカル性中間体はイオン化放射線や核変換に伴う化学作用として生成し、放射化学が対象とする放射線の化学種に対して大きな影響を与えるものである。ラジカル種一般に対する酸・塩基反応や酸化還元反応の特異性を知り、適切なラジカルスクイベンジヤーを選択することができれば、放射線の化学種の変化に対する認識はさらに一段と発展するものと期待される。

1) G. Stein, A. Treinin *Discussion Faraday Soc.* 55 1086 (1955), 同 1091 (1955), 同 56 1393 (1960), 58 1490 (1962)

2) A. Henglein *Ber. Bunsen Gesellschaft* 78 1078 (1974), 79 129, 475 (1975)

日本の放射化学 —回顧と展望— (東大理) 齋藤信房

来る昭和53年に創立百年を祝う日本化学会は、百年記念事業の一環として日本の化学百年史の刊行を決定してをり、無機・分析化学関係の大項目の一つとして「放射化学」が取り上げられている。この学会の支持を受けて発足した放射化学討論会も本年で20回の会合を重ねることになったことは喜ばしい次であるが、この機会に日本の放射化学の過去を回顧し、また将来を展望することは意味があると愚考する。本講演では時間の制約上、日本の放射化学史の詳細に触れることはできないが、講演者の観念から重要と思われる事項について述べてみたい。

1. 明治・大正時代。

この時期は天然放射能の化学につき開拓的研究が行なわれた。歴史的に記憶すべきものとしては、岡本要一郎による北投石の発見と飯盛里安ほかによる化学分析、較島実三郎(在米中)による北投石中の鉛の原子量の測定、柴田雄次、木村健二郎ほかによる東洋産放射性鉱物の定量分析、飯盛里安によるUX₁トレーサーによるトリウムの分析などがあり、また飯盛里安による放射体化学の講義は放射化学の教育の面で大きく貢献した。

2. 昭和初期よりオ=次大戦終了まで。

天然放射能の研究に加えて人工放射能およびトレーサー利用の研究が活発に開始された時期であり、今日の放射化学研究の基盤の大部分が構成された。人工放射能については理研仁科芳雄、東大木村健二郎ほかによるU-237、数種の核分裂生成物の発見、トレーサー利用については京大石橋雅義ほかによるThBの利用、天然放射能については濃黒産を含む北投石中の放射性元素の分析、東大、九大、理研、京大における放射性鉱物、岩石、海底土、鉱泉、天然水、などの天然物中のRa-226、Rn-222などの定量は歴史的に重要であり、放射能測定器として理研のIM 泉効計、精密ラドン計の活躍が目立っている。

3. オ=次大戦より現在まで。

オ=次大戦後約5年間の空白に近い時代を経て現在のよる研究状況に至った歴史の詳細を述べる余裕はないが、戦後日本の放射化学の研究を促進した主要な出来事としては、昭和25年の米国よりのSb-125 Irradiated Unitの到着、昭和29年のビキニ事件、昭和32年のオ一回放射化学討論会の発足、昭和30年代以降の全国共同利用研究施設、日本原子力研究所の創設、放射化学および関連講座の開設、昭和42年のホットアトム化学国際会議などを挙げる事ができる。研究分野は無機化学、分析化学、地球・宇宙化学との中間領域を含めて多様化しているが、主要なものとしては、i) 放射化学分析、ii) 核化学、iii) 放射化分析、iv) ホットアトム化学、v) 天然物放射化学、vi) 放射性同位体および放射線の化学的応用などと考えてよいであらう。これらの分野のうちii)、iii)、iv)については研究グループが組織されている。本講演では時間の許される範囲で各分野の概況に触れたい。

4. 将来についての私見。

元素を同位体単位で眺める傾向が一般の化学者の間に次第に増大し、また原子核の性質が化学の諸分野で盛んに利用されるようになりつゝある現在、放射化学ないし同位体化学の将来は明るいと言つてよい。次の世代の放射化学者は、放射化学自体の興味のみには止まることなく、放射化学が一般の化学、さらに他分野の自然科学にどのようなインパクトを持ちうるかに着目すべきである。また日本の放射化学に限定して考えれば、日本の研究環境に適した放射化学の研究は何であるかをよく考えて研究計画を推進すべきである。ヘビー級のボクシングでは日本はリーグーとはなりえないように、研究もまたある意味で日本的な独自の行き方が重要であると考える。

[付記]

日本の化学百年史の「放射化学」の項目の執筆者として、その内容につき諸賢の批判を受ける機会を与えて下さった才又の回放射化学討論会の準備委員の諸氏とくに静岡大学神原富尚教授に感謝する。

トリチウム標識化合物のβ壊変による断片化の研究

(東北大・理) 塩川孝信

1. 序 1950年代にオークリッジ国立研究所のSnellら¹⁾によって壊変原子の電荷分布を測定するcharge spectrometryが開始され、β壊変や核異性体転移にともなう電子やり落しやオーグメント効果による電子放出の結果として起る電荷分布についての知見が得られるようになった。

これに対しアルゴン国立研究所のWexlerら²⁾はこの方法をより化学的見地から、分子内標識原子の壊変の化学的効果の研究に適用した。トリチウムで標識した種々の化合物を壊変させ、生成イオンの分布を測定したのがその例である。これによって放射壊変にともなう分子の分解の様相はかなり解明されるようになって来た。

しかし、Wexlerが研究した当時は今から10数年も昔のことであり、イオン分子反応研究の成果も十分とはいえず、また分子軌道法の適用もおこなわれず、現在から見れば不満足な点が多い。

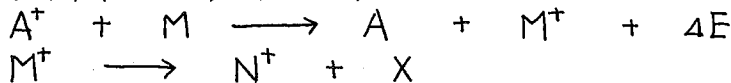
我々はここ約10年来 TOHOKU Charge Spectrometerを建設し³⁾、放射壊変による電荷分布測定機能と同時に、イオン分子反応による励起分解機構研究の機能をそなえた装置として使用し、Wexlerが取扱えなかつた壊変イオンに関する研究の方法論と知見とを獲得するようにつとめ、現在までに多くの成果を集積しつつある。このような研究のため、関係深い成果の概要をまとめて紹介し、関心ある方のご批判を仰ぎたい。

2. 励起分子イオンの分解機構

ホットアトム化学の基本はエネルギーの大きい原子の衝突と反応であるということが従来いわれていたが、一方で励起状態または荷電状態にある分子やイオンの挙動がきわめて重要な関与をなしており、この点についての研究は比較的少なく、また定量的な知識が乏しかった。とくに壊変原子系の化学的効果を研究する場合には励起状態に関する知見は最も重要である。

そこで、我々は TOHOKU Charge Spectrometerを直交二段型質量分析計として使い、イオン分子反応(電荷交換反応)による励起分解研究用に活用した。これによって分子をイオン化して特定のエネルギーを与えることができ、その励起レベルからの単分子的分解機構を知ることができる。

電荷交換反応では一次イオンと中性分子の間につきのように電子の授受がある。中性分子はイオン化し、一定のエネルギーをもらって励起状態から分解する。



ここで A^+ は一次イオン、 M は中性分子、 ΔE は M^+ に与えられるエネルギー、 N^+ は断片イオン、 X は中性断片を示す。

我々はこのような電荷交換反応にさいして、どのような過程で励起と分解がおこ

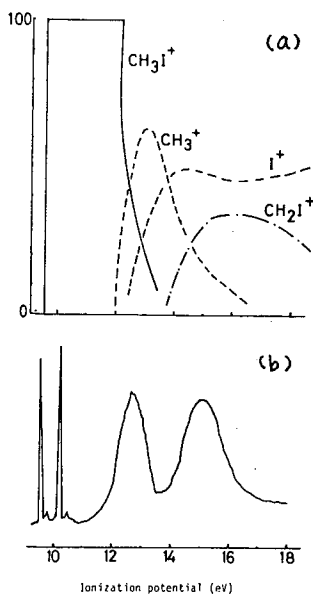


図1. CH_3I の分解曲線と光電子スペクトル

CH_3^+ と I^+ イオンが生成することがわかる。またオニバンドはC-H結合性電子のイオン化に対応し、C-H結合の切れ目 CH_2I^+ イオンが生成することが、実験および理論から裏付けられる。

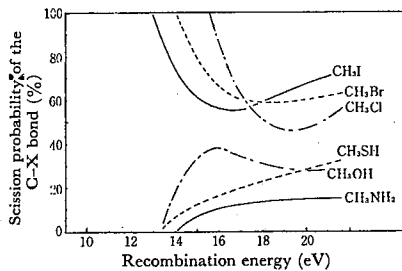


図2. $(\text{CH}_3\text{-X})^+$ のC-X結合の切れやすさ

図2には RX^+ イオンの分解挙動の一例として CH_3X^+ イオンのC-X結合切断確率を付与エネルギーの関数として示した⁵⁾。表2に CH_3X 分子の最高被占軌道, オニ被占軌道, オニ被占軌道の結合の性格を示した。X=Cl, Br, I (Group A)とX=NH₂, OH, SH (Group B)では傾向がいちじるしく違っていることがわかる。Group Aではオニ被占軌道はC-X結合に関するもので、オニ被占軌道はC-H結合に関するもの

るかをも検討した。とりよげたのはR-Xという系であり、Rとしてはメチル, エチル, プロピル, ブチル基等であり、XとしてはH, Cl, Br, I, NH₂, OH, SH等で、これらについての系統的な研究をおこなった。

例として図1に我々が求めたヨウ化メチルの場合を示す⁴⁾。(a)は A^+ 一次イオンをいろいろに変えて4Eを変化させたとき、分解イオンの存在確率を4Eの関数として示したもので、一般に分解曲線といわれる。この分解曲線によれば励起エネルギーが低いときは CH_3I^+ , 高くなるにつれて CH_3^+ , I^+ , CH_2I^+ 等が生成することがわかる。また図1(b)はTurnerらによつて得られたヨウ化メチルの光電子スペクトルを示す。また表1にはExtended Hückel MO法で求めた軌道エネルギーとその結合の性格を示す。光電子スペクトルのオニバンドはヨウ素原子の非結合電子のイオン化に対応し、分解曲線上の分子イオンの生成に対応する。オニバンドはC-I結合性電子のイオン化に対応し、この領域ではC-I結合の切れ目

	Ionization potential (eV)		
Calc.	14.95*	12.64	10.47*
Obs.	15.11	12.50	9.81
Eigenvectors			
C(2s)	.0000	-.0147	-.0000
C(2pX)	.0000	.0000	.0000
C(2pY)	-.0000	-.5025	-.0000
C(2pZ)	-.5912	-.0000	.1375
H ₁	-.4861	-.0341	-.0147
H ₂	.2430	-.0341	.0073
H ₃	.2430	-.0341	.0073
I(5s)	-.0000	.2249	.0000
I(5pX)	-.0000	.0000	-.0000
I(5pY)	-.0000	.6764	.0000
I(5pZ)	-.0649	.0000	-.9903
MO assignment			
	$\pi(\text{CH}_3)$	$\sigma(\text{I})$	$\pi(\text{I})$

表1. CH_3I のI.P., Eigenvector およびMO assignment

のである。ところが、Group B では逆の順序になっている。この違いは図2に示した傾向をよく説明するものである。

3. ラジカルの分解曲線を求める新しい方法⁶⁾

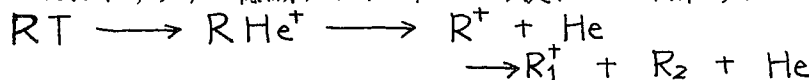
電荷交換反応を用いたラジカルの分解曲線を求めることは、壊変原子による生成ラジカル・イオンの挙動を知るために重要であるが、従来これに関する実験的知見はほとんど欠けている。我々はヨウ化物の分解曲線から間接的にメチルラジカルの分解曲線が得られることを示した。これらのラジカルを一般的に大量かつ安定に作り出すことは容易でないが、このヨウ化物を通ずる間接法によればラジカルイオンの分解曲線はきわめて簡単に得られる。

図3には(a)ヨウ化エチルの分解曲線およびこれより作製した(b)エチルラジカルイオンの分解曲線を示す。(a)においてヨウ素原子に関するイオン(C₂H₅I⁺, I⁺, CH₂I⁺)を除き、C₂H₅⁺イオンの立ち上りがC₂H₅ラジカルのイオン化ポテンシャルと一致するように曲線をシフトさせてやるのが、我々の開発した新しい方法の骨子である。このようにして得られた分解曲線は山下ら⁷⁾の求めたラジカルの電子衝撃スペクトルをよく説明でき、方法の妥当性を示している。

4. トリチウム標識化合物における放射壊変による分解⁷⁾

以上のよりな研究を基礎にしてトリチウムを含む標識化合物の分解機構について研究した。はじめに述べたようにトリチウム標識化合物の分解機構はWexlerらによって研究されたが、現在から見れば不満足なものである。

我々はつぎのような理論的研究をおこなって、この現象の基本的な解明につとめた。たとえばトリチウム標識アルカンRTの壊変による分解を考えるに



のような過程が進む。ただし、R₁およびR₂はRの断片をあらわす。RHe⁺ → R⁺ + He

Group A			
	Cl	Br	I
Highest	n(Cl) ⁹⁾	n(Br) ⁹⁾	n(I) ⁹⁾
Second	σ(C-Cl)	σ(C-Br)	σ(C-I)
Third	π(CH ₃) ⁹⁾	π(CH ₃) ⁹⁾	π(CH ₃) ⁹⁾

Group B			
	NH ₂	OH	SH
Highest	n(N), π(CH ₃)	n(O)	n(S)
Second	π(CH ₂)	π(CH ₂)	σ(S-H)
Third	σ(C-N), π(CH ₃)	σ(C-O), σ(C-H)	σ(C-S), σ(S-H)

a) Orbital is degenerate

表2. CH₃Xの各被占軌道の結合の性格

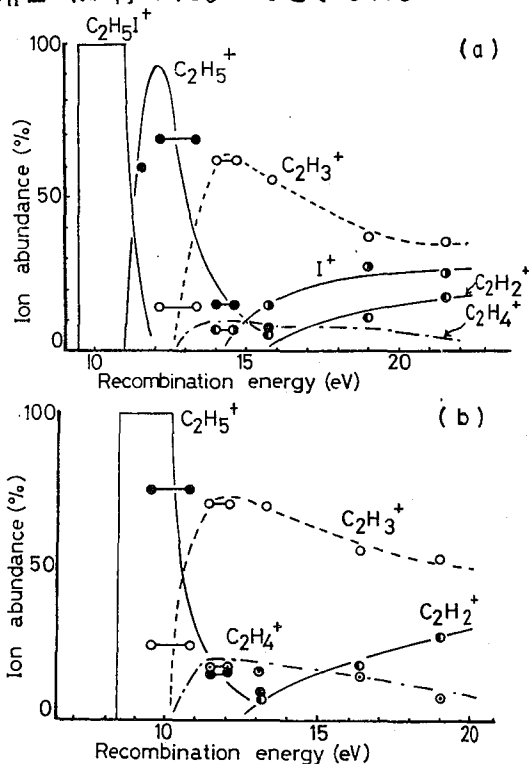


図3. ヨウ化エチル(a)とエチルラジカル(b)の分解曲線

の過程が進むかどうかの判断はRTおよびRHe⁺のポテンシャル・エネルギー曲線から見当がつく。図4にはこの場合の模式図を示した。RTのポテンシャルエネルギー曲線上の平衡核間距離のところからRHe⁺の基底状態のポテンシャル・エネルギー上に落ちるとき、その曲線の形により3つの場合にわかれる。

オ一は図中のαの値より娘イオンの結合エネルギーが小さい場合(II)。

オニはαの値より娘イオンの結合エネルギーが大きい場合(I)。

オ三は娘イオンのポテンシャル曲面が完全に反接型の場合(III)。

このうちオ一、オ三の場合は娘イオンは分解を起し、R⁺イオンとHe原子になる。R⁺がさらに分解するかどうかは前に述べたラジカルの分解曲線から判断することができる。オニの場合は分解せずRHe⁺の形で残る。

R=HとR=CH₃の場合ではそれぞれそれぞれ実験的にも理論的にも全く異なることが明らかにされた。すなわち前者の場合はオニの場合に相当し、HHe⁺が残るが、後者はオ三の場合に相当し、CH₃⁺+Heのようになる。

これについてHT, CH₃T, HHe⁺, CH₃He⁺等のポテンシャルエネルギー曲線を我々は計算により求めた。これらのポテンシャル曲線は非経験的方法であるWhittenの基底関数を用いる方法とPopleらのSTO-3G法を用いて計算した。これらの計算方法は分子軌道の基底関数としてSlater型軌道に代

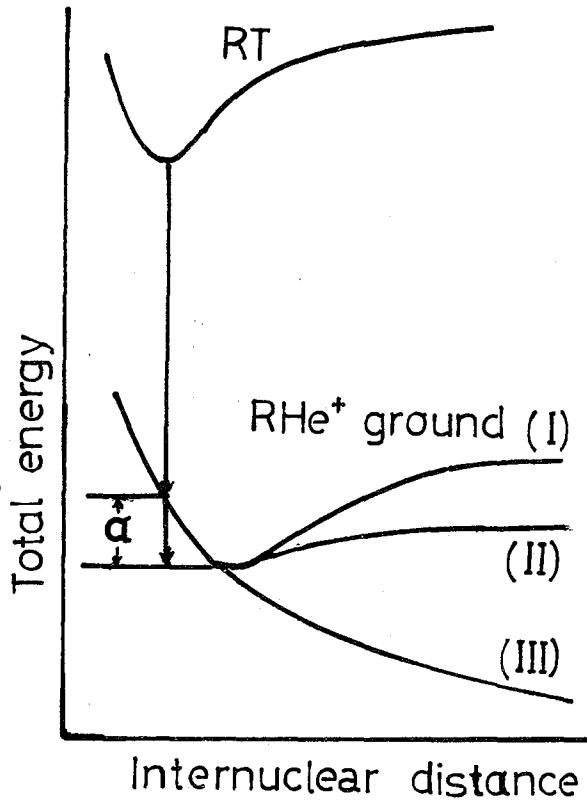


図4. RT → RHe⁺ の模式図

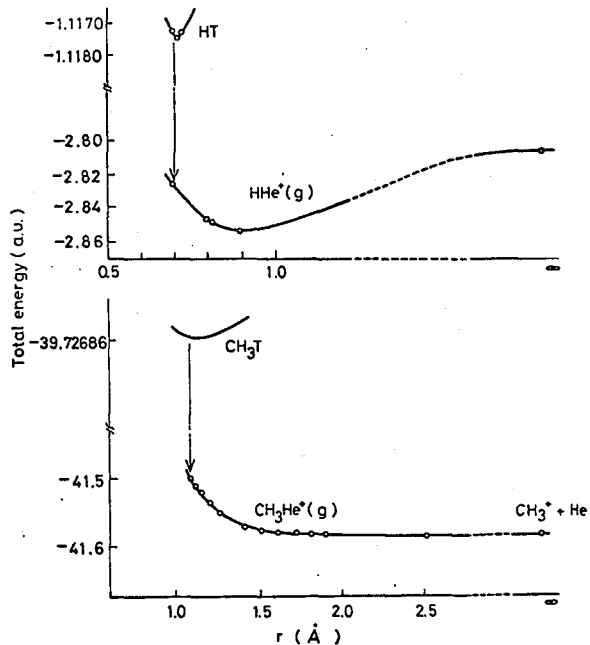


図5. HT → HHe⁺およびCH₃T → CH₃He⁺の遷移

て、一次結合した Gauss 型軌道を用いるものど、電子反跳積分等を比較的簡単に計算でき、経験的パラメータを用いずに初めから波動方程式を解いてゆく方法で、最近の大型計算機の発達によって複雑な計算をおこなってゆくことができる。

図5に Whitten 法による HHe^+ , Pople STO-3G による CH_3He^+ の計算結果を示す。両者は全く異った挙動を示す。 HHe^+ は図4の II 曲線型、 CH_3He^+ は III 曲線型である。この曲線によって従来の実験結果が裏付けられた。

また親から娘への基底状態への遷移確率 P_{nm} は sudden approximation の成り立つ過程と考えられ、親の全波動関数 ψ_n と娘の全波動関数 ψ_m とから求められる。

$$P_{nm} = \langle \psi_n | \psi_m \rangle^2$$

この式は最終的に - 電子波動関数の重なりへと近似でき比較的容易に解ける。その結果を表3に示す。HT \rightarrow HHe^+ で 63% は HHe^+ のままで存在することを示した。

また $\text{CH}_3\text{T} \rightarrow \text{CH}_3\text{He}^+$ では $\text{CH}_3^+ + \text{He}$ になり、この CH_3^+ イオンはポテンシャル曲線の考察から、最大限内部エネルギーとして 2.34 eV を受けとることになる（実際には各断片の運動エネルギー分だけ小さい）。

この内部エネルギーでは前節で述べたラジカル・イオンの分解曲線から判断すると、ひきつづく分解は起さない。少なくとも 60% は CH_3^+ イオンの形で存在するものと考えられる。これらの遷移確率が実験値より 20~25% 小さいのは今後の検討にまちだしい。多分励起状態からの落ちこみなどが関係するのかもしれないが、この方の計算は非常に複雑なため将来の問題として残されている。

$\text{C}_2\text{H}_5\text{T}$ についても CH_3T と類似の結果が得られる。また現在 HTO , NH_2T の壊変のさいの挙動も計算されている。

以上の研究はホット原子化学 — とくに壊変原子系のホット原子化学の理解に重要なリードを提供したものと考えられる。

Parent molecule	Daughter ion	Transition probability
HT(ground)	HHe^+ (ground)	62.8
CH_3 (ground)	CH_3He^+ (ground)	59.87

表3. RT \rightarrow RHe^+ 遷移確率の計算

References

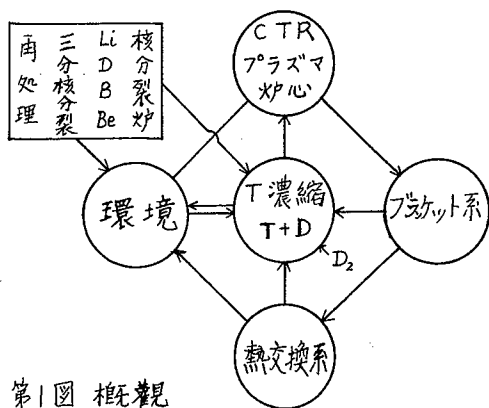
- 1) A. H. Snell, F. Pleasonton, Phys. Rev., 100, 1396 (1955).
- 2) S. Wexler, D. C. Hess, J. Phys. Chem., 62, 1382 (1958).
- 3) T. Shiokawa, et al., Mass Spectroscopy, 18, 1230 (1970).
- 4) S. Ikuta, et al., Mass Spectroscopy, 22, 233 (1974).
- 5) S. Ikuta, et al., Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 2134 (1975).
- 6) S. Ikuta, et al., Chem. Lett., 289 (1975).
- 7) S. Ikuta, et al., J. Nucl. Sci. Tech., to be published.

M E M O

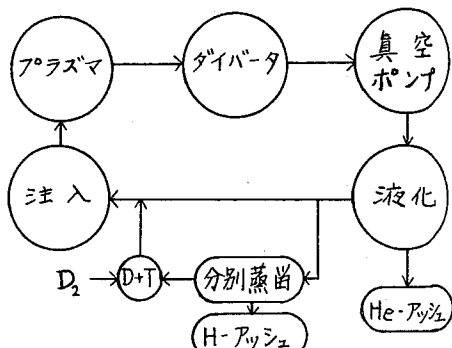
原子力工学におけるトリチウム・サイクル

(大阪大学工学部)

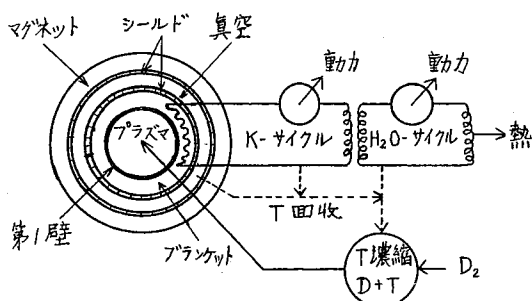
品川 睦明



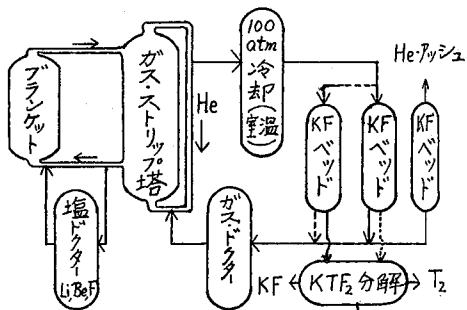
第1図 概観



第2図 炉心系 (Johnson)



第3図 熱交換系 (Stickney)



第4図 ブランケット系 (Johnson)

第1図では、核分裂炉と融合炉それぞれに環境を合せてトリチウムのサイクルを示した。第2, 3, 4図は、融合炉の部分構成でのサイクルを示した。トリチウムは金属材料を透過しやすい水素としての性質と、放射体(12.26Y, β 0.018 MeV)であることのため作業環境などの問題が多い。

融合炉の準備としてのトリチウム化学とは、どんなことであろうか。a. 分析・検出・測定, b. モーリング・制御, c. 炉材・熱交換材などへの透過, 抗散, 溶解, d. プラズマ化学, e. ブランケット化学, f. 捕集, 濃縮, 固定, g. 純化, 分離, 同位体分離, h. ペレット・ファブリケーション, i. ガス, ソルト・ドクターリング, j. T製造用 MSR などの開発, k. Tの地球化学, l. Liなどの資源化学, m. etc. と問題は多い。

われわれは、核分裂炉の知識や炉が輸入されてきた経過をよく知っている。それはやはり *passive* な輸入文化であったが、これからは *active* な将来を望みたい。とはいえ、トリチウム工学はもう遅いのではないが。しかし今日では、Tの知識はHやDの延長としてのものが多い。ここに放射化学者の仕事が残っている。

M E M O

