

ISSN 0385-2105

RESEARCH REPORT
OF
LABORATORY OF NUCLEAR SCIENCE
TOHOKU UNIVERSITY

核 理 研 究 報 告

第 11 卷 第 2 号

1978 年 12 月

東 北 大 学 理 学 部

原 子 核 理 学 研 究 施 設

刊 行 規 定

1. 「核理研研究報告」は核理研共同利用による実験報告及びそれに直接関連した研究報告等を掲載します。
2. 本誌掲載の論文に対しては原則として審査を行っておりません。
但し、特別の事情がある場合には投稿論文の掲載を拒否し、あるいは書き直しを求める事があります。
3. 本誌の論文を欧文の論文中に引用される際は Research Report of Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University 又は Private Communication として引用する事とし、著者の承諾を得た上で引用して下さい。
4. 本誌は毎年6月と12月に発行します。

投 稿 規 定

1. 邦文の原稿はA4版400字詰原稿用紙を使用して下さい。用語は可能な限り文部省編さん「学術用語集」によって下さい。
2. 引用文献、記号、単位、数式、文字指定等は Journal of the Physical Society of Japan の「投稿の手引」に従って下さい。
特に次の点について御注意下さい。
原稿には添字、ギリシャ文字、イタリック、ゴシック、立体、まぎらわしい大文字及び小文字を赤鉛筆で指定して下さい。但し、文中の文字記号及び数式は原則としてイタリックで組みますので、単位及び元素記号、数式中特に立体とすべき文字記号は必ず立体の指定をして下さい。英文の原稿の場合は、イタリックの方を指定して下さい。
3. 図及び表には1枚毎に「第1図」、「第2表」のように番号を付けて下さい。図は全て墨入れし、縮尺又は刷り上がり寸法を記入して下さい。但し、1/3以下の縮尺は御遠慮下さい。
4. 図及び表の挿入個所を原稿に指定して下さい。
5. 図及び表の説明をそれぞれ別紙にまとめて原稿の末尾につけて下さい。
6. 原稿締切日は4月30日と10月31日です。原稿は下記あて提出して下さい。

仙台市富沢金山1 郵便番号 982

東北大学理学部原子核理学研究施設

「核理研研究報告」編集係

核理研研究報告 第11巻 第2号 目次

I 原子核物理

- I-1 ^{90}Zr による後方電子散乱183
(核理研, 教養部*)
大沢 哲, 斎藤悌二郎, 寺沢 辰生, 福田 茂樹,
三浦 英美, 榎本 収志, 小黑 瞬, 水野 義之,
中里 俊晴, 斎藤 健治, 川添 良幸*, 鳥塚 賀治
- I-2 電子散乱による変形核 ^{238}U の巨大共鳴(I)190
(核理研) 水野 義之, 寺沢 辰生, 斎藤悌二郎, 大沢 哲,
小黑 瞬, 中里 俊晴, 鳥塚 賀治
- I-3 中重核及び重核での (e, α) 反応201
(核理研) 広岡 恵, 浦野 隆夫, 菅原 真澄

II 物性物理

- II-1 Measurement of the Structure Factor of CS_2 Liquid under
High Pressure and High Temperature207
(金研) 上野 光明, 三沢 正勝, 鈴木 謙爾
- II-2 A Jointless Observation of Small and Wide Angle Total Neutron
Scattering from CVD Amorphous Si_3N_4 215
(金研) 三沢 正勝, 福永 俊晴, 新原 皓一, 平井 敏雄,
鈴木 謙爾
- II-3 液体金属 (Sn) の過冷却-凝固過程での構造変化の中性子回折による
研究(I)223
(理学部物理, 核理研*)
石川 義和, 池田 進, 新村 信雄*
- II-4 FeV_2S_4 の TOF 中性子回折データのプロフィール解析226
(無機材研, 核理研*)
川田 功, 磯部 光正, 和田 弘昭, 新村 信雄*

III 放射化学

- III-1 気相における核異性体転移で生成する ^{80}Br と有機芳香族化合物の反応(I)…… 229
(核理研) 近藤健次郎, 八木 益男
- III-2 チオナリドを用いる鉛の不足当量溶媒抽出と光量子放射化分析への適用…… 235
(理学部化学, 教養部*)
対馬 幸一, 加藤 豊明*, 鈴木 信男
- III-3 生物体標準試料の多元素光量子放射化分析…… 242
(理学部化学)
湯沢 正幸, 榎本 和義, 鈴木 信男
- III-4 γ - γ 同時計数法を併用する地球化学的試料中のニッケルの選択的光量子放射化分析…… 254
(理学部化学)
榎本 和義, 鈴木 信男
- III-5 ^{62}Cu の壊変 …… 265
(核理研) 八木 益男, 近藤健次郎
- III-6 ^{111}In γ 線カスケードによるサム・ピークのマトリックス効果 …… 268
(理学部化学)
吉原 賢二, 鍛冶 東海, 三好 達朗, 長井みえ子,
塩川 孝信

IV 加速器・測定器

- IV-1 ビーム電流測定用コア・モニターの製作…… 279
(核理研) 中里 俊晴, 早川 建, 河村 雅夫, 中原 和夫,
小山田正幸
- IV-2 電子散乱用多線比例計数管(MWPC)(II) …… 286
(核理研) 河村 雅夫, 小山田正幸, 中原 和夫

V 加速器稼働状況

- V-1 昭和53年度前期マシン報告…… 295
(核理研マシングループ)

菅原 真澄, 浦澤 茂一, 今野 収, 一戸 隆,
栗原 亮, 根本 重伸, 柴崎 義信

VI 論文リスト..... 297

I. 原 子 核 物 理

^{90}Zr による後方電子散乱

核理研 大沢 哲・斎藤悌二郎・寺沢辰生
教養部* 福田茂樹†・三浦英美・榎本収志
小黒 瞬・水野義之・中里俊晴
斎藤健治・川添良幸*・鳥塚賀治

§ 1. 序 論

^{90}Zr による散乱角 155° の電子散乱実験の結果を報告する。この実験は ^{90}Zr 磁気巨大共鳴を調べるのを目的としたものである。電気巨大共鳴は数年来非常によく研究され、多重極度、励起エネルギー、転移強度等が明確になってきたが、磁気巨大共鳴の方はまだ十分に実験データが出ていない。磁気巨大共鳴を運動量移行 $q_{\text{eff}} = 0.8 \sim 1.6 \text{ fm}^{-1}$ の領域で測定したのはこの実験が最初である。この運動量移行の範囲では、M2, M3, M4 が強く励起されることが期待される。測定したスペクトルには $E_x = 9 \text{ MeV}$ 付近に磁気巨大共鳴と思われる明らかな盛り上がりが見られる。さらに高い励起エネルギー領域には、連続的に分布した大きな断面積がある。この部分に磁気巨大共鳴が存在するかどうかを議論するには、充分な統計精度が必要であり、今回の実験では精度が充分でなくその存在を明らかにすることが出来なかった。

以下 § 2 で実験条件とデータ解析の方法について述べ、§ 3 では単一粒子模型で計算した形状因子と実験値を比較し、それをもとに考察する。最後に実験のスペクトルの高励起領域に連続的に分布している断面積を説明すべく、単純な単一粒子模型の計算を行ったので、その結果も合せて議論する。

§ 2. 実験条件及びデータ解析

電子散乱の微分断面積は、平面波ボルン近似では縦成分と横成分の和になっている。磁気励起は横成分によって起こる。この横成分は散乱角を大きくすると、縦成分に対して相対的に大きくなる。実験は 180° 散乱の測定装置が使用可能になる以前に通常の測定装置を使って行った。磁気励起を測定し易くするために散乱角をスペクトロメーターの使用可能な最大角 155°

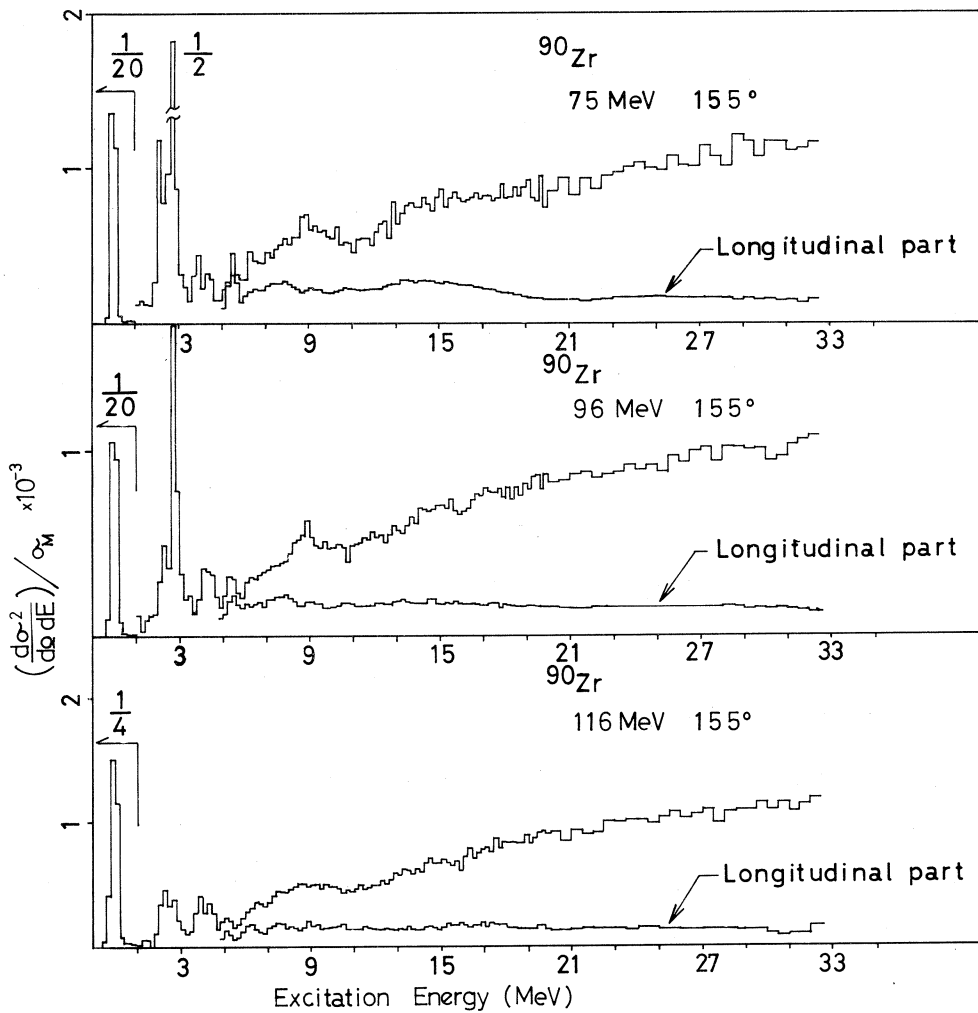
† 現在 高エネルギー物理学研究所 茨城県筑波郡大穂町

に決め、入射電子エネルギーの方を変化させることにより、有効運動量移行 q_{eff} を変えた。実験した入射エネルギー及び対応する有効運動量移行 q_{eff} ($E_x = 9 \text{ MeV}$ 付近) を第1表に記す。

第1表 実験条件。

入射エネルギー	75 MeV	96 MeV	116 MeV	150 MeV
有効運動量移行	0.84 fm^{-1}	1.05 fm^{-1}	1.25 fm^{-1}	1.59 fm^{-1}

使用した標的は以前電気巨大共鳴の実験に使用したもので、純度 97.5%，厚さ 64.3 mg/cm^2



第1図 ^{90}Zr の $\theta = 155^\circ$ のスペクトル。各チャンネルの幅は 20 MeV までは 200 keV, それ以後 500 keV である。縦成分は前方角で測定したスペクトルを使って分離した。

の薄い金属板である。入射エネルギー 75 MeV, 96 MeV, 116 MeV ではスペクトルを $E_x = 33$ MeV まで, 入射エネルギー 150 MeV では $E_x \approx 17$ MeV まで測定した。

第1図は, 今回 155° で測定した ^{90}Zr のスペクトルである。各スペクトルには縦成分の寄与も示してある。縦成分の分離は平面波ボルン近似を使って行った。この分離をするのに, 今回の 155° のスペクトルの外に 250 MeV 35°, 250 MeV 45°, 250 MeV 55° で測定したスペクトルを使用した。各スペクトルのチャンネルのエネルギー幅は, $E_x = 20$ MeV までは 200 keV で, それ以上は 500 keV に再編集してある。

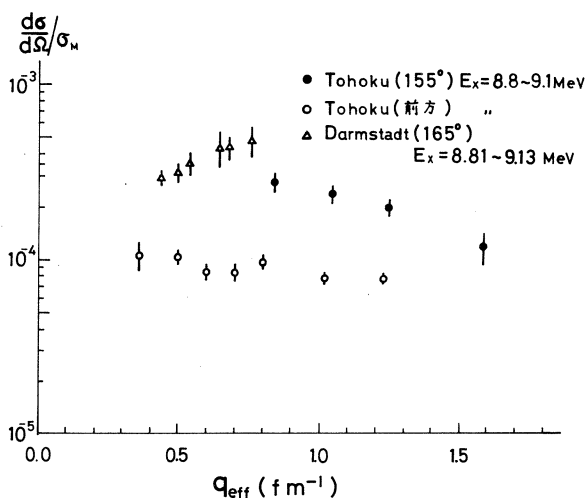
$E_x = 9$ MeV 付近の断面積を二通りの方法で解析する。最初に $E_x = 8.8 \sim 9.1$ MeV の狭い範囲の断面積について議論し, 次に範囲を $E_x = 8 \sim 10$ MeV と広く取った場合の断面積を考察する。

最近 Darmstadt¹⁾ では, 散乱角 165° で ^{90}Zr の 9 MeV 付近のスペクトルを測定し, $E_x = 8.81 \sim 9.13$ MeV に M2 と思われる 8 個のピークがあると報告している。我々の測定した 75 MeV と 96 MeV のスペクトルには対応する所に幅の狭いピークがある。彼らの測定領域は $q_{\text{eff}} = 0.4 \sim 0.75 \text{ fm}^{-1}$ で我々の測定領域は $q_{\text{eff}} = 0.84 \sim 1.59 \text{ fm}^{-1}$ であり, 二つのデータは測定領域が異なり互に相補的である。

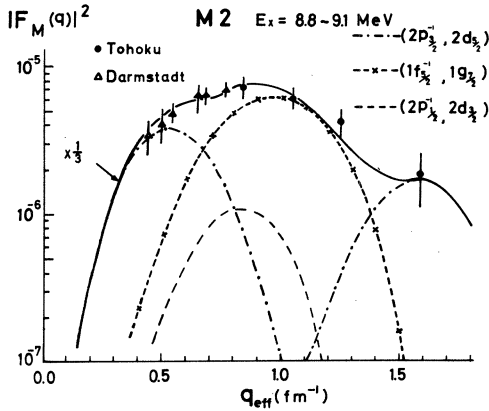
第2図は $E_x = 8.8 \sim 9.1$ MeV 間の断面積で, バックグラウンドは無いとして値を出した。後方散乱の断面積の中には縦成分も含まれるので, 横成分を得るためには運動量移行が同じで散乱角の異なるスペクトルが必要である。前方角 $\theta = 35^\circ \sim 55^\circ$ で測定したデータを使って横成分形状因子を分離した。結果を第3図, 第4図, 第5図に示す。

次に $E_x = 9$ MeV 付近の盛り上がり全体について考える。この領域に

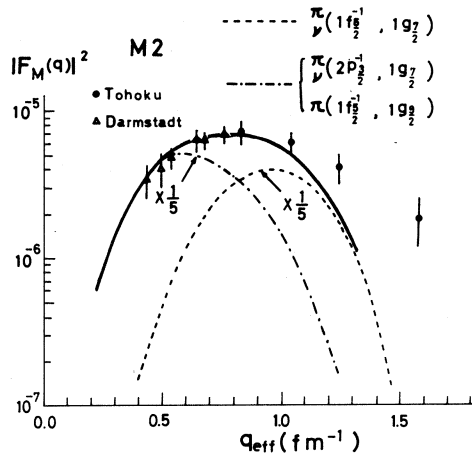
は沢山のピークがあるので, 盛り上がった部分だけを取り出して, それがどのようなものから構成されているかを見ることにする。滑かなバックグラウンドを引き盛り上がった部分だけを $E_x = 8 \sim 10$ MeV の範囲で取り出した結果を第6図に示す。



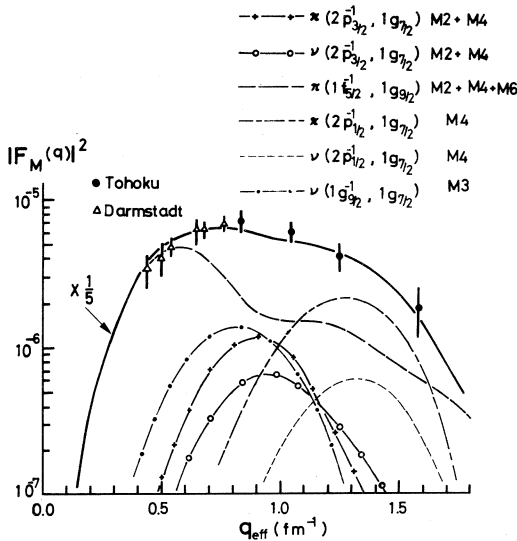
第2図 9 MeV のピーク ($E_x = 8.8 \sim 9.1$ MeV) の断面積。



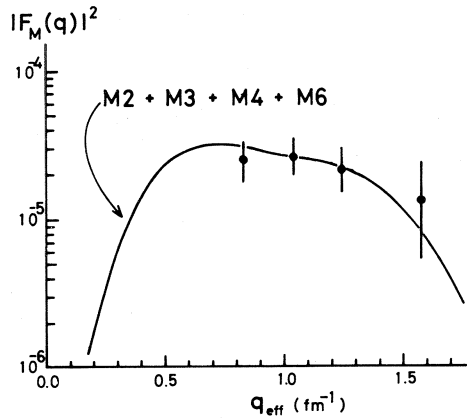
第3図 実験値は、 $E_x = 8.8 \sim 9.1$ MeV 間の横形状因子。曲線は $\pi(2p_{3/2}^{-1}, 2d_{5/2})$, $\pi(1f_{7/2}^{-1}, 1g_{7/2})$, $\pi(1p_{1/2}^{-1}, 2d_{3/2})$ の転移による M2 形状因子の計算値で $1/3$ 倍して計算値を実験値に合わせてある。各転移の準位間隔はそれぞれ 16.0 MeV, 14.0 MeV, 15.0 MeV。



第4図 実験値は第3図と同じ。M2 形状因子は $1/5$ 倍して実験値に合わせてある。点線の転移の場合の準位間隔は 14.4 MeV, 一点鎖線の場合は 9 MeV 前後である。



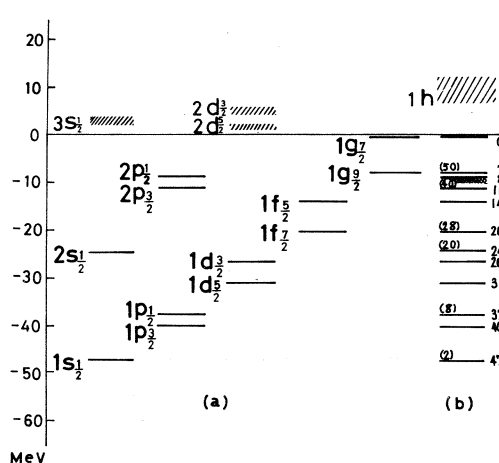
第5図 実験値は第3図と同じ。準位間隔が 9 MeV 程度となる転移をすべて考えた。計算値を $1/5$ 倍して実験値に合わせてある。



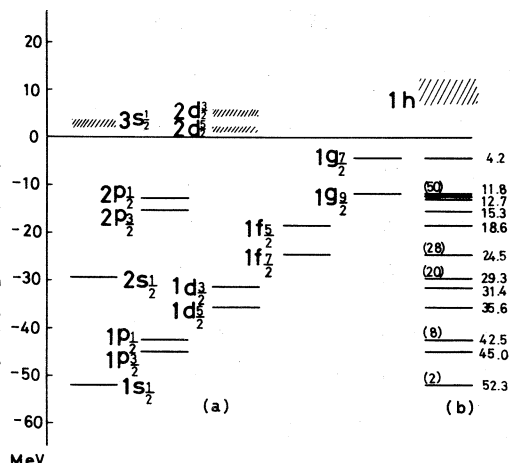
第6図 実験値は第1図のスペクトルに見られる $E_x = 8 \sim 10$ MeV 間の盛り上がった部分だけを取って得た形状因子。計算値は第5図と同じものである。計算値は絶対値を表わしている。実験に合わせるための因子は掛けてない。

§ 3. 考 察

$E_x = 8.8 \sim 9.1$ MeV のピークは一本のピークではなく数本以上のピークの集まりであるので、この個々のピークは単一粒子的描像が良く成り立っているように思われる。ここでは形状因子を単一粒子模型を使って計算した。どの準位間の転移がこの励起状態に強く寄与するかを考えるためには、単一粒子準位を知る必要がある。有限な深さの井戸型ポテンシャルを仮定し、スピン-軌道力を摂動として入れた計算を行った。結果を第7-1図と第7-2図に示す。第7-1図は陽子準位で、第7-2図は中性子準位である。斜線は一粒子共鳴状態の準位を表す。



第7-1図 有限な深さの井戸型ポテンシャルを仮定して計算した一陽子準位。スピン-軌道力は摂動として計算に入っている。井戸型ポテンシャルの幅及び深さは、 $R = 4.5$ fm, $V_0 = 55$ MeV を採用した。スピン-軌道力の強さを表わすパラメーターは 0.85 MeV とした。(b)の括弧内の数字は魔法数を示す。右の数字は束縛エネルギーの絶対値である。斜線は一粒子共鳴状態を表す。



第7-2図 井戸型ポテンシャルを仮定して計算した中性子準位。ポテンシャルのパラメーターは $R = 4.5$ fm, $V_0 = 60$ MeV, スピン-軌道力の強さを表すパラメーターは 0.85 MeV。

ポテンシャルの幅は核半径に近い 4.5 fm を使い、ポテンシャルの深さは、粒子放出しきい値を再現できるように選んだ。計算された準位は魔法数を良く再現している。陽子の準位 $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$, $1g_{9/2}$ の順番やエネルギー間隔は、低励起状態の実験と合っている。 $E_x = 9$ MeV 付近のピークと関連していると思われる転移準位間のエネルギー差を第2表に示す。

第1図から判かるように、 155° で測定されたスペクトルには 9 MeV 付近に盛り上がりが見られるが、分離された縦成分には盛り上がりが見られない。このことは、 $E_x = 9$ MeV 付近に磁気励起状態が有ることを示している。

第3図の曲線は調和振動子ポテンシャルの波動関数を使って計算したM2形状因子である。1/3倍して絶対値を実験値に合わせてある。形の一致はかなり良いが、第2表の(a)で判かるように、準位間のエネルギー差が15 MeVもあり9 MeVと比較して高すぎる。第2表の(b)のM2転移はエネルギーの大きさから考えて最も期待される転移であるが、第4図に見られるように、実験値と比較して最大値が q_{eff} の小さい方にあり合わない。第3図で一致が良かったのは q_{eff} の大きい方で形状因子が最大になる($1f_{\frac{5}{2}}^{-1}, 1g_{\frac{7}{2}}$)のM2転移を入れたからである。第4図でも、この転移を仮定すると一致はかなり良くなるが、準位間隔が14 MeVもある転移が9 MeVの励起状態に強く寄与しているとは考えにくい。

準位間隔が9 MeV前後の転移によって出来るすべての磁気形状因子の和と実験値を比較したのが、第5図である。絶対値は別として形は実験値と良く合っている。計算値は1/5倍してある。

第6図の曲線は、第5図と同じ曲線であるが、大きさを変える因子は掛けてない。実験値は $E_x = 9 \text{ MeV}$ の盛り上がった部分だけを切り取った時の形状因子である。9 MeVの盛り上がった部分は、磁気多重極転移(主にM2, M4)より成っているとして良く説明できる。

尚、第2表(c)の転移によると思われる 4^- が $E_x = 2.74 \text{ MeV}$ にある。

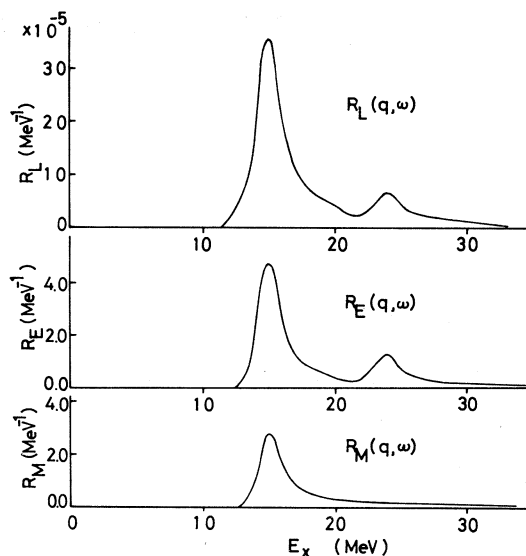
最後に9 MeVより高い励起エネルギー領域について考える²⁾。この部分には連続的に分布した大きな断面積がある。これを単一粒子模型を使って計算してみた。有限な深さの井戸型ポテンシャルの束縛状態から連続状態へ転移する行列要素を使って、応答関数を計算した。 $1f_{\frac{5}{2}}$ までの浅く束縛された状態から連続状態2s, 2dへ転移する場合の計算を行なった。

第8図は、陽子の場合の結果である。この計算では、励起エネルギーの高い所の断面積が少ないが、1hへの転移まで含めれば、波動関数の零点の数の変化しない($1g^{-1}, 1h$)により高励起領域に大きな断面積が期待できる。

第2表 転移の準位間隔。

	転 移	準位間隔 (MeV)
(a)	$\pi_{\nu} (2p_{\frac{3}{2}}^{-1}, 2d_{\frac{5}{2}})$	16.0
	$\pi_{\nu} (1f_{\frac{5}{2}}^{-1}, 1g_{\frac{7}{2}})$	14.0
	$\pi_{\nu} (2p_{\frac{1}{2}}^{-1}, 2d_{\frac{3}{2}})$	15.0
(b)	$\pi_{\nu} (2p_{\frac{3}{2}}^{-1}, 1g_{\frac{7}{2}})$	11.1
	$\pi_{\nu} (2p_{\frac{1}{2}}^{-1}, 1g_{\frac{7}{2}})$	8.5
	$\pi (1f_{\frac{5}{2}}^{-1}, 1g_{\frac{9}{2}})$	5.5
	$\nu (1g_{\frac{9}{2}}^{-1}, 1g_{\frac{7}{2}})$	7.6
(c)	$\pi (2p_{\frac{1}{2}}^{-1}, 1g_{\frac{9}{2}})$	0.9
	$\pi (2p_{\frac{3}{2}}^{-1}, 1g_{\frac{9}{2}})$	3.5

磁気応答関数 $R_M(q, \omega)$ の $E_x = 15 \text{ MeV}$ 付近に幅の広いピークが見られる。実際の核では残留相互作用によって幅が広がって、実験で測定される連続的に分布した断面積に成ることが期待されるが、一部は巨大共鳴として残る可能性が有る。RPAの計算では³⁾ 強いM1とM2のピークをそれぞれ10 MeVと14 MeVに予想している。



第8図 $1f_{\frac{5}{2}}$ とそれより浅く束縛された陽子が連続状態へ転移するとして計算した応答関数。 $R_L(q, \omega)$, $R_E(q, \omega)$, $R_M(q, \omega)$ は、それぞれクーロン励起、電気励起、磁気励起による応答関数である。

参 考 文 献

- 1) A. Richter : *Proc. Sendai Conf. on Electro- and Photoexcitation*, ed. by Y. Kawazoe, Res. Report Lab. Nucl. Sci. Tohoku Univ. **10** (1977) Suppl. p. 206.
- 2) T. W. Donnelly : *Nucl. Phys.* **A 150** (1970) 393.
- 3) S. Krewald and J. Speth : *Phys. Lett.* **52 B** (1974) 295.

電子散乱による変形核²³⁸Uの巨大共鳴(I)

核理研 水野義之・寺沢辰生・斎藤悌二郎
大沢 哲・小黒 瞬・中里俊晴
鳥塚賀治

§ 1. はじめに

変形核の巨大共鳴に関して、ここ数年来幾つかの実験¹⁻⁶⁾が為されているが、その目的は主に次の事であった。

- ① 変形核のE 1巨大共鳴で知られていたピークのスプリット^{7,8)}は、E 2巨大共鳴ではどのようなになっているか。
- ② 変形核ではE 0巨大共鳴はどのようなになるか。

核理研においても、変形核の¹⁵²Sm, ¹⁸¹Taについて既の実験がなされた。^{4,9)} 昨年从去年から今年にかけて、我々は超重核で変形が大きい²³⁸Uを使って、巨大共鳴領域の電子散乱実験を行なった。

一方理論の方では、鈴木(基研)により変形核巨大共鳴の理論が発表され^{10,11)} 明解で扱いやすい理論として最近の議論に使われ始めている。^{5,6)}

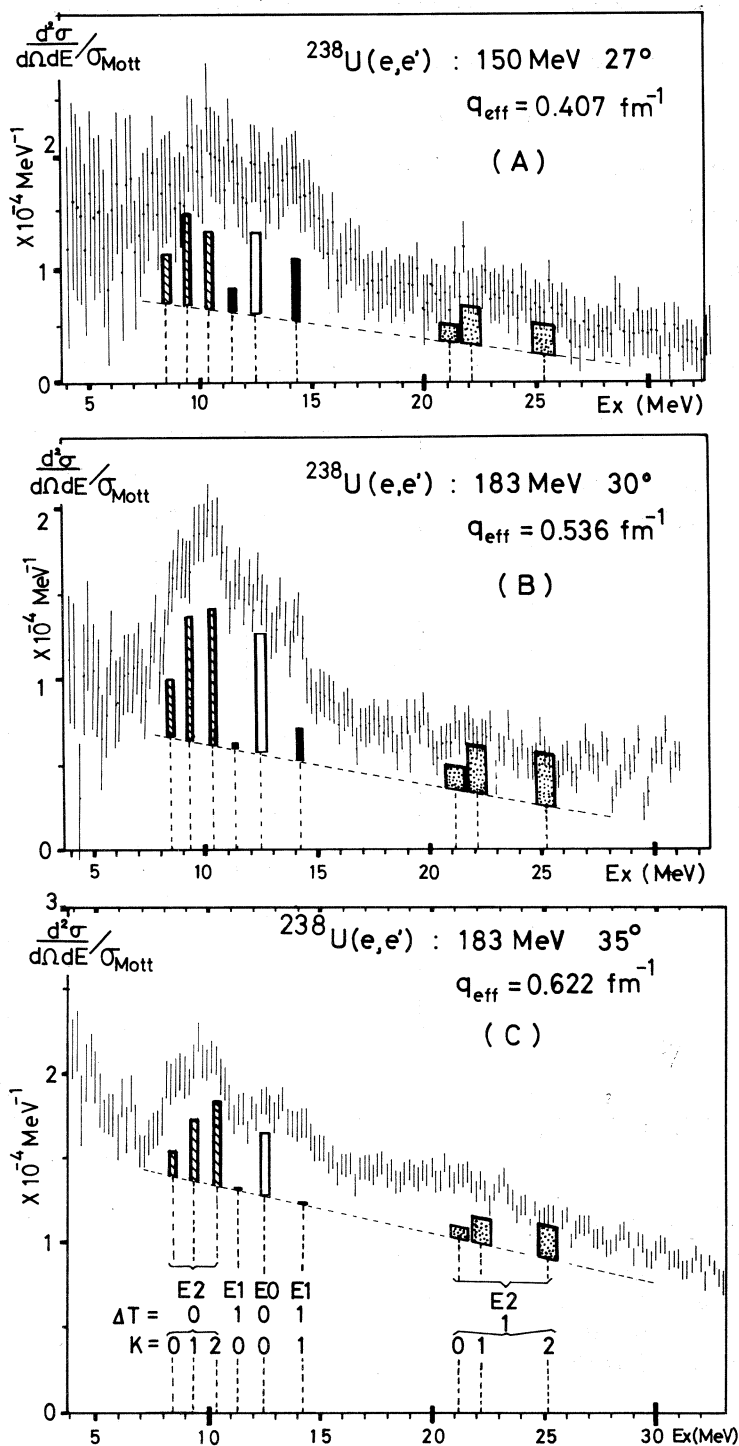
以下この報告では、今までのデータについて解析が十分には進んでいないが、その特徴的な点について中間報告を行なう。なお議論の中では上記の理論を「鈴木理論」として引用するが、その説明は付録1, 2で簡単に与えた。

§ 2. 実験および結果の議論

実験には、東北大核理研の300 MeV 電子線型加速器及び二重収束型スペクトロメーター(LDM)を使用した。標的には、金属薄膜状の厚さ49.8 mg/cm²の²³⁸U(純度99.91%)を使った。

実験では、E 2成分が観測されやすい領域の運動量移行 q を与える入射電子エネルギー及び散乱角、115 MeV 30°, 150 MeV 27°, 31.5°, 183 MeV 30°, 35°, 220 MeV 45° ($q_{\text{eff}} = 0.317 \sim 0.956$)を選び、夫々の点で起励エネルギー約35 MeVまでの散乱電子スペクトルを測定した。

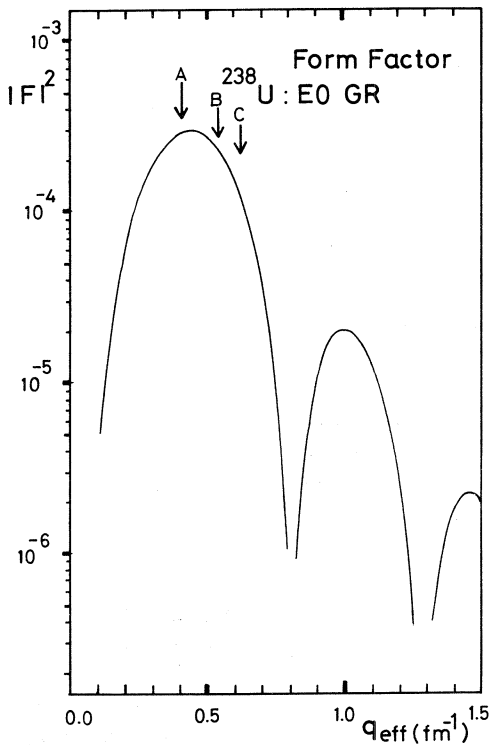
第1図(A), (B), (C)には、輻射補正後のスペクトルの代表的な例を示した。各図中に示した



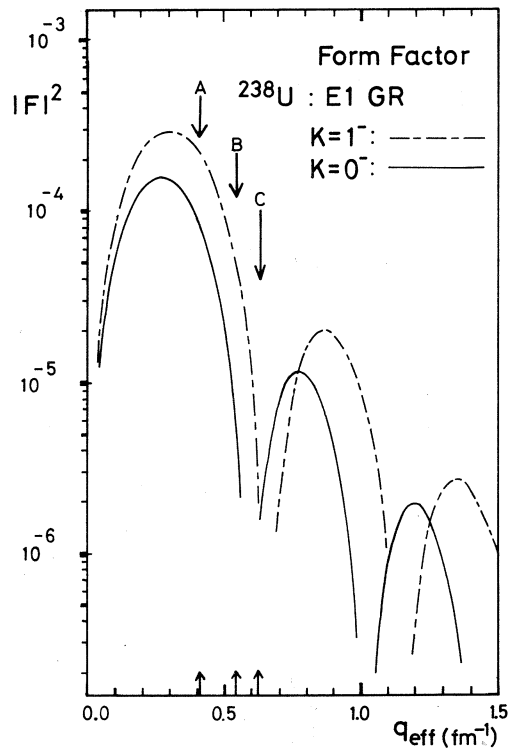
第1図(A), (B), (C)
 輻射補正後のスペクトルの例。
 バックグラウンドには直線を仮定した。その上に立てた計9本の棒は、予想される巨大共鳴のうち、E0, E1 ($K=0, 1$), E2 ($4T=0, 1, K=0, 1, 2$) までの合計9成分の転移強度の相対比 (PWBA計算値) を示す。

棒の高さは、以下の議論で予想される9本のピークの形状因子の計算値を示したものである。

「予想される9本のピーク」とは、励起エネルギーの低い順に $E 2 (\Delta T = 0, K = 0, 1, 2)$, $E 1 (K = 0)$, $E 0$, $E 1 (K = 1)$, $E 2 (\Delta T = 1, K = 0, 1, 2)$ の各巨大共鳴である。 K の値は巨大共鳴状態の角運動量 I の固有軸成分を示す。変形核では縮退がとけて、 K の値によってピークがスプリットすると予想される(付録2)。なお形状因子の計算に用いた転移密度 $\rho_{tr}^{(I,K)}$ は鈴木理論による結果(付録A9式)を ^{238}U に適用して求めた。これらの形状因子の計算結果(PWBA)は、 $E 0$ を第2図に、 $E 1 (K = 0, 1)$ を第3図に、 $E 2 (K = 0, 1, 2)$ を第4図に、それぞれ示す。図中に示した3本の矢印は、それぞれ第1図(A)



第2図 $E 0$ 巨大共鳴の形状因子の計算結果(PWBA)。この計算に用いた ρ_{tr} は、「巨大共鳴状態が2種類の異なった総和則を共に100%ずつ満たす」という仮定から、容易に求められる。第3、4図についても同様である(付録2)。



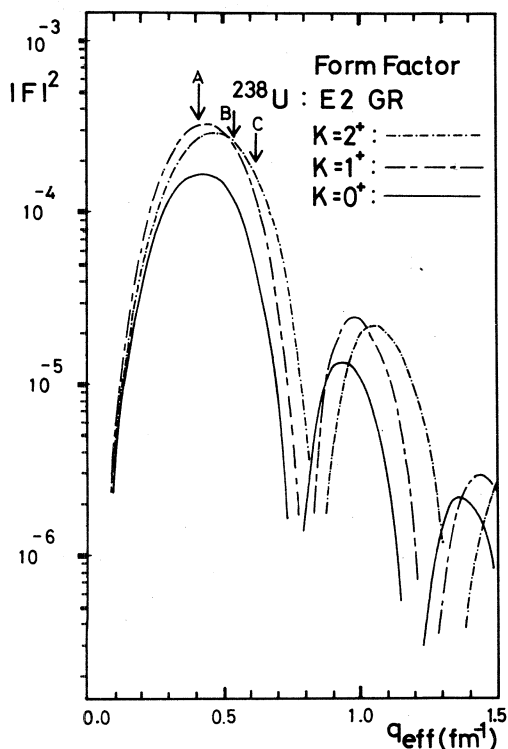
第3図 $E 1 (K = 0, 1)$ 巨大共鳴の形状因子の計算結果(PWBA)。

(B), (C)の実験点での q_{eff} ($E_x = 11$ MeV に於ける)を示す。

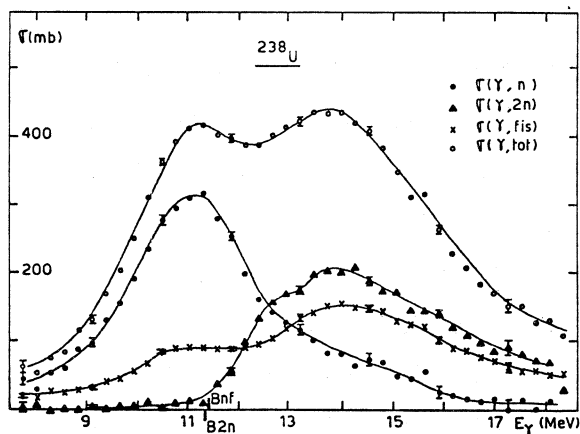
変形核のE 1 巨大共鳴ピークのスプリットについては、光核反応の実験によって、古くから知られている。第5図には ^{238}U のE 1 ピークのスプリットを示す最近の実験結果¹²⁾を引用する。2つのピークをローレンツ型で合わせた結果から、中心エネルギー(幅)は夫々 10.96 ± 0.09 (2.90 ± 0.14) MeV, 及び 14.04 ± 0.13 (4.53 ± 0.13) MeVである。一方、鈴木理論の予想する中心エネルギーは、夫々 10.8 MeV 及び 14.1 MeV であり、一致は非常に良い(付録1, 2)。

このE 1 ピークの電子散乱での寄与は、第1図(A), (B), (C)のスペクトルの中に、黒い棒で示した。但しピークの位置は上記の値よりも約 100 keV 高くしてある。棒の高さの q 依存性には、第3図の計算結果を仮定している。

E 2 ($\Delta T = 0, K = 0, 1, 2$) の3本は、同じ図中に斜線の棒で示した(棒の高さの q 依存性には第4図の計算結果を仮定した)。これらの3本のE 2 ピークの位置は、図(A) (B), (C)とも共通で、第1表の様にとってある。但し、表中で「実験的示唆」の欄に与えたピークエネルギーは、最終的な結果ではなく、今後の分析で変わり得る。しかし、もし



第4図 E 2 ($\Delta T = 0, 1, K = 0, 1, 2$) 巨大共鳴の形状因子の計算結果 (PWBA)。



第5図 光核反応による ^{238}U のE 1 巨大共鳴ピークのスプリット。参考文献¹²⁾による。

この位置に3本のピークを仮定すれば、8～11 MeVの幅の広いピークの q 依存性は、第1図中の3本の斜線の棒によってかなり良く再現されている様に思われる。

なお、図(A), (B), (C)中で、棒の高さの絶対値を決める際には、8～11 MeVのE2の領域内でE2ピークが3本にスプリットすると仮定し、この領域には他の寄与は何も無いと考えて、そのスペクトルを再現する様にした。するとE1の高さは、計算値第3図、4図から、E2に相対的な値として自動的に決まる。

この時11～15 MeVの領域を眺めて興味深い点は、12～13 MeV付近に、何らかのピークによる寄与が予想される事である。このピークの性質については、E2のスプリットの問題も絡んでいるので、断定的な事は言えないが、以下に幾つかの可能性について議論する。

- ① (C)のスペクトルを見ると、E1の2つのピークの谷間の位置に、その辺りでは最も大きな寄与が残っている。この q では、E1はデフラクション・ミニマムである(第3図矢印C)。従ってこの12～13 MeVのピークは、E1以外の成分と考えられる。なおE1のピークが3本にスプリットする可能性は、全く無い訳ではなからうが、非常に考えにくい。E1は、光核反応と同様に、11 MeVと14 MeVの2本としてよいであろう。
- ② (B)のスペクトルでは、E1がかなり大きくなる領域であるが、それでもE1の2つのピークの谷間には、何らかの寄与が残っている。(A)のスペクトルでもやはり、12～13 MeVの所に、E1以外の寄与が存在する様に見える。
- ③ E2のスプリットのうち、 $K=2$ の成分が12～13 MeVに存在する事も考えられるが、その時には $K=0, 1$ の成分が8～10 MeVに残らねばならないから、スプリットの幅は3～5 MeVとなる。この様に大きなスプリットは、鈴木理論によれば $\delta \geq 0.5$ を意味するが、これは大きすぎる。因にE1のスプリットでは、 $\delta \cong 0.26$ として実験と合っていた。従って12～13 MeVの問題のピークがE2, $K=2$ という可能性は小さいであろう。

参考までに、 ^{238}U のE2スプリットに関する他の文献では、E2ピーク全体の幅を3.8 MeV程度に示唆している(参考文献5の第2表)。

- ④ 他の可能性としては、E1がスプリットした事によってE0が残った¹³⁾か、又はE3等の構造が見えた事が考えられる。しかしE3はもうすこし高い所¹⁴⁾に出る可能性が強い。因

第1表 E2, K 成分のエネルギー (MeV)。

成分	$K=0$	$K=1$	$K=2$
今回の実験による示唆	8.4	9.3	10.4
理論(付録2)	8.3	9.1	10.2

に²⁰⁸Pb ではE 3 は 17 ~ 18 MeV に示唆¹⁵⁾ されている。参考までに、この 12 ~ 13 MeV のピークをE 0 と仮定し、その形状因子の計算値(第 2 図)を第 1 図(A), (B), (C)中に、白抜き棒で示した。その高さは、形状因子の計算値の比較(第 2, 3, 4 図)から、E 1, E 2 に対する相対値として自動的に決まるものである。またピークを中心は 12.5 MeV とした。

3 つのスペクトル(A), (B), (C)を比較する事によって、12.5 MeV に E 0 の寄与を考えれば、8 ~ 15 MeV の領域は E 1, E 2 のスプリットも含めて矛盾なく説明できる様に思われる。因に E 0 の予想エネルギーは、 $\sim 80 / A^{1/3} \doteq 12.9$ MeV である¹³⁾。

8 ~ 15 MeV の領域のピークを定量的に同定する問題は、E 2 のスプリットと E 0 の問題も含めて、次回報告する予定である。今回はその中間報告としてPWBAの計算値とスペクトルを比較して判る範囲で議論を行った。

なお Arruda Neto 達⁵⁾ は²³⁸U の E 2 ピークのスプリットを電子線による核分裂生成物の角分布から調べ、我々の "E 0" を E 2, $K = 2$ と示唆している。しかし彼らの結果に E 0 の仮想光子の影響も考慮すれば、我々の議論と矛盾はしない。

付録 1. 3 種類の変形パラメーター α , β_2 , δ

α は鈴木理論における変形パラメーターでその大きさは、「球形ポテンシャル $V_0(x, y, z)$ を方向ごとに縮尺を変えて(スケーリング)得られる変形ポテンシャル $V(\mathbf{r}; \alpha)$ が、実験に合う」という条件から決められる。体積保存を考慮して、スケーリングは、

$$(x, y, z) \rightarrow (xe^{\frac{\alpha}{2}}, ye^{\frac{\alpha}{2}}, ze^{-\alpha}). \quad (\text{A1})$$

例えばこれを、等方調和振動子に対して行くと、

$$V(\mathbf{r}; \alpha) \equiv V_0(xe^{\frac{\alpha}{2}}, ye^{\frac{\alpha}{2}}, ze^{-\alpha}) \quad (\text{A2})$$

$$= \frac{m\omega_0^2}{2} (x^2e^{\alpha} + y^2e^{\alpha} + z^2e^{-2\alpha}). \quad (\text{A3})$$

$$\text{従って } \omega_x^2 = \omega_y^2 = \omega_0^2 e^{\alpha}, \quad \omega_z^2 = \omega_0^2 e^{-2\alpha} \quad (\text{A4})$$

の様な変形調和振動子ポテンシャルが得られる。

β_2 は付録 2 の (A11, 12) 式で定義される。(A1) 式の様なスケーリングを 2 パラメーターフェルミ分布に対して行くと次の様になる。

$$f(\mathbf{r}; \alpha) \equiv \frac{1}{1 + \exp\{[r(1 - \alpha \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_{20}) - R_0] / a\}} \quad (\text{A5})$$

$$\text{従って } \beta_2 = \alpha \sqrt{\frac{4\pi}{5}} + O(\alpha^2) \quad (\text{A6})$$

δ は Nilsson の変形パラメーターで、(A4)式との比較から次の様になる。

$$\alpha = \frac{2}{3} \delta + O(\delta^2). \quad (\text{A7})$$

(A6)と(A7)の相互関係は、 β_2 と δ の間のよく知られた関係

$$\beta_2 = \sqrt{\frac{16\pi}{45}} \delta + O(\delta^2) \quad (\text{A8})$$

と、変形の1次の範囲では一致する。

今回の報告では、 β_2 と δ の実験値^{19,16)}として $\beta_2 = 0.267$ 、 $\delta = 0.260$ を採用した。この値を参考にして、 α の値を決める際には、3種類の変形の定義から導かれる多くの関係式が出来るだけ矛盾し合わない様に考慮して $\alpha = 0.175$ を採用した。変形は必ずしも小さくないので、注意を要する。

上記の α の値を(A17)式に代入すれば、E1ピークのスプリットの理論値として10.8 MeV, 14.1 MeVが得られる。これらは、本文第5図の実験と比べて極めて良い一致を示す。

なお鈴木理論では、多くの結果が α をパラメーターにして表現されている。

付録2. 変形核巨大共鳴の理論による結果

鈴木理論の方法^{10,11)}で、 ^{238}U の転移密度 ρ_{tr} を計算したので、その結果を簡単に記す。

原子核に固定した座標系で、 K 成分ごとに Form Factor Sum Ruleの方法^{17,18)}を適用する事により、次の形の転移密度が得られる($\Delta T = 0$, E2の場合)。

$$\begin{aligned} \rho_{tr}^{(2K)}(\mathbf{r}) &\equiv \int \langle 2K | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | 0 \rangle Y_{2K}(\hat{\mathbf{r}}) d\Omega \\ &= - \frac{\langle 2K | \sum_{i=1}^A r_i^2 Y_{2K}(\hat{\mathbf{r}}_i) | 0 \rangle}{2mS_{2K}} \int (\nabla \rho_{int}(\mathbf{r})) \cdot (\nabla r^2 Y_{2K}(\hat{\mathbf{r}})) Y_{2K}(\hat{\mathbf{r}}) d\Omega. \end{aligned} \quad (\text{A9})$$

ここで S_{2K} は変形核の角運動量2, 固有軸成分 K の状態群に対する総和則値、 $|2K\rangle$ はその量子数を持つ様な巨大共鳴状態、 $|0\rangle$ は変形した内部基底状態で、その密度分布

$$\rho_{int}(\mathbf{r}) \equiv \langle 0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | 0 \rangle \equiv \langle 0 | \sum_{i=1}^A \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | 0 \rangle \quad (\text{A10})$$

は変形している。その変形度には実験値を採用する。但し、ここでは簡単のために、密度分布の形状は電荷分布と同じと考えた。異なるのは、規格化積分を Z の代わりに A とする事である。

^{238}U のE2の場合に、(A9)式を計算し結果を付1図に実線で示した。但し密度分布には軸対称・ xy 面对称の変形フェルミ型を仮定している。

$$\rho_{int}(\mathbf{r}) = \frac{\rho_0}{1 + \exp\left(\frac{r - R(\theta)}{a}\right)}, \quad (\text{A11})$$

$$R(\theta) = c_0 \left\{ 1 + \sum_{l \geq 2} \beta_l Y_{l0}(\theta) \right\},$$

$$(\ell = \text{even}). \quad (\text{A12})$$

パラメーターとしては、他所の実験¹⁹⁾の平均値を採用し、 β_l の2次の範囲で計算した。

$$\beta_2 = 0.267, \quad \beta_4 = 0.039,$$

$$\beta_6 = -0.017,$$

$$c_0 = 6.8054 \text{ fm}, \quad a = 0.6049 \text{ fm}.$$

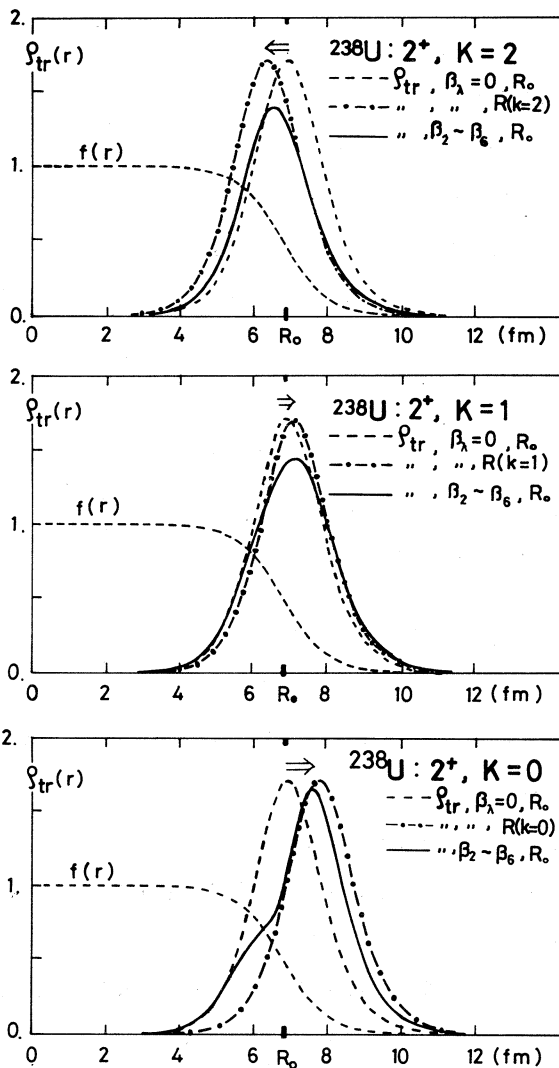
なお、形状因子の計算の際も、ここで求めた ρ_{tr} を使っている。

付1図中には、比較の為に、球形($\beta_l = 0$)の場合の2-パラメーターフェルミ分布と、それから得られるタッシー型の ρ_{tr} を、共に破線で示した。(但しパラメーター、 c_0 と a は変えていない。)

下記の(A16)式から、スプリットした巨大共鳴のエネルギー E_K の理論値が求まるが、この各々に対して、 $E_K \propto \frac{\text{const}}{R_K}$ の関係により、

ある「半径」 R_K が対応する。この「半径」 R_K を持った「仮想的な球形核」を考え、その $\rho_{tr}(R_K)$ (タッシー型)を、付1図中に1点鎖線で書き入れた。こちらの方が変形を入れた ρ_{tr} に近づいている。

E1の場合の同様な結果は付2図に示す。なおE1とE2の $\rho_{tr}^{(l,k)}$ に対しては、変形した密度分布 $\rho_{int}(\mathbf{r})$ の多重極成分 $\rho_l(r)$



付1図 E2 ($K=0, 1, 2$)の転移密度(ρ_{tr})の計算結果。

各図中に示した矢印は、変形がないとした時に予想される ρ_{tr} のピークが、変形を考える事によってずれる方向を示す。内側にずれるものほど、エネルギーは高くなっている。なお、本文中の形状因子の計算には、この ρ_{tr} を用いた(E1についても同様)。

$$\rho_l(r) = \int \rho_{\text{int}}(\mathbf{r}) Y_{l0}(\hat{\mathbf{r}}) d\Omega, \quad (l = 0, 2, 4, \dots). \quad (\text{A13})$$

の効き方が異なる。E 1 には ρ_0 , ρ_2 が、E 2 には ρ_0, ρ_2, ρ_4 が効く。また E 0 には ρ_0 しか効かない。

微視的な立場から巨大共鳴のエネルギーを求める為には、2 体力の形と強さを知る事が必要である。鈴木理論によると、この残留 2 体力 $V(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ はハートリー場の自己無撞着の条件から得られる。

$$\begin{aligned} < a | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | 0 > \approx \\ < a | \sum_{i=1}^A V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}) | 0 >. \end{aligned} \quad (\text{A14})$$

但し $| a >$ は、基底状態又は巨大共鳴状態である。スプリットしたエネルギーは、変形殻模型の RPA から

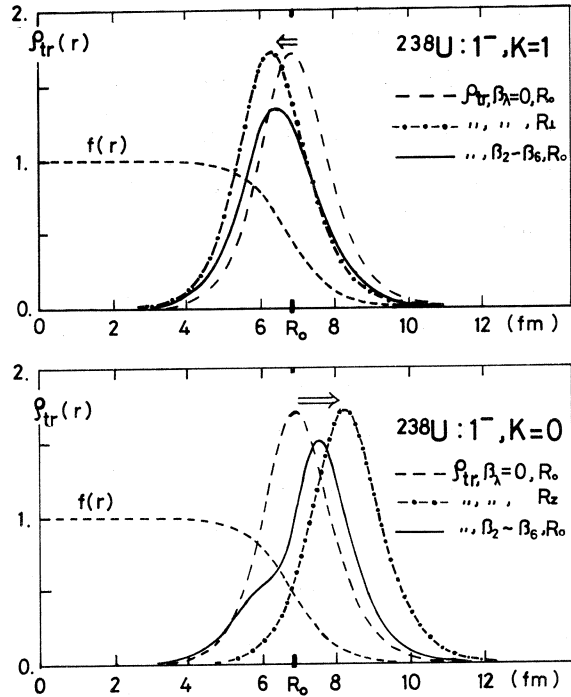
得られる ((A3) 式の 1 粒子状態を非摂動状態にとり、(A14) 式を仮定して得られる 2 体力 $V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ を使う—実は K ごとに異なった強さの $Q-Q$ 力である。)

なお、この理論の範囲では、RPA の分散関係 (A15) は、解析的に解ける事に注意する。

$$\frac{1}{\chi_{2K}} = 2 \sum_{i,m} \frac{\epsilon_{mi} | < m | \hat{Q}_K | i > |^2}{E_{2K}^2 - \epsilon_{mi}^2}. \quad (\text{A15})$$

結果は、変形パラメータ α ($\cong \frac{2}{3} \delta$) を使って、次の様に書ける。

$$\begin{aligned} E_{20} &= \frac{\omega_0}{\sqrt{3}} \{ (4e^{-2\alpha} + 5e^\alpha) - (16e^{-4\alpha} - 32e^{-\alpha} + 25e^{2\alpha})^{1/2} \}^{1/2} \cong \sqrt{2} \omega_0 \left(1 - \frac{\delta}{3} \right), \\ E_{21} &= \begin{cases} \omega_0 (e^\alpha + e^{-2\alpha})^{1/2} & \cong \sqrt{2} \omega_0 \left(1 - \frac{\delta}{6} \right), \\ 0 & \dots \dots \text{(Goldstone Mode}^{20}) \end{cases} \\ E_{22} &= \sqrt{2} \omega_0 e^{\frac{\alpha}{2}} \cong \sqrt{2} \omega_0 \left(1 + \frac{\delta}{3} \right). \end{aligned} \quad (\text{A16})$$



付 2 図 E 1 ($K = 0, 1$) の転移密度 (ρ_{tr}) の計算結果。
これらの E 1 の結果は、Goldhaber-Teller 模型を変形核に拡張したもの⁹⁾ と一致する。

但し $\omega_0 \cong 41 / A^{1/3}$ MeV.

E 1 のスプリットについても、類似の方法で次の結果が得られる。

$$E_{10} = \bar{E}_1 \cdot e^{-\alpha} \cong \frac{80}{A^{1/3}} \left(1 - \frac{2}{3} \delta \right),$$

$$E_{11} = \bar{E}_1 \cdot e^{\frac{\alpha}{2}} \cong \frac{80}{A^{1/3}} \left(1 + \frac{1}{3} \delta \right).$$
(A 17)

²³⁸U の場合には $\alpha = 0.175$ とし、微小変形の近似をしない式で計算した。

なおアイソベクトルの E 2 ($K = 0, 1, 2$) については、本文中では議論しなかったのでここで簡単に触れる。鈴木理論では、電磁相互作用の演算子の中の核カレントを、初めからアイソスカラー部分 (I. S.) とアイソベクトル部分 (I. V.) に分離して、議論する。巨大共鳴の「ゼロ近似²¹⁾」演算子としては、これでいささかも本質を損うことはないだろう。ところがその様になると、総和則値は I. S. と I. V. とで同じである為に、形状因子も I. S. と I. V. とで同じになる (第 4 図)。但し、この点については、他の取扱いも可能である。²²⁾

そこで本報告では、第 1 図(A), (B), (C) 中に描いた I. V. の E 2 については、棒の面積を I. S. と同じにとり、一律高さを 0.4 倍、幅を 2.5 倍して書いてある。このデータから I. V. E 2 のスプリットを議論するのは多少困難であるように思われる。

参 考 文 献

- 1) M. B. Lewis and D. J. Horen : Phys. Rev. **C 10** (1974) 1099.
- 2) T. Kishimoto *et al.* : Phys. Rev. Lett. **35** (1975) 552.
- 3) A. Schwierczinski *et al.* : Phys. Lett. **55 B** (1975) 171.
- 4) H. Miura and Y. Torizuka : Phys. Rev. **C 16** (1977) 1688.
- 5) J. D. T. Arruda Neto *et al.* : Phys. Rev. **C 18** (1978) 263.
- 6) F. E. Bertrand *et al.* : preprint (to be published).
- 7) K. Okamoto : Phys. Rev. **110** (1958) 143.
- 8) M. Danos : Nucl. Phys. **5** (1958) 23.
- 9) 中田 章他 : 核理研研究報告 **6** (1973) 15.
- 10) T. Suzuki and D. J. Rowe : Nucl. Phys. **A 289** (1977) 461.
- 11) T. Suzuki and D. J. Rowe : Nucl. Phys. **A 292** (1977) 93.
- 12) A. Veyssiere *et al.* : Nucl. Phys. **A 199** (1973) 45.

- 13) Y. Torizuka : *Proc. Int. Conf. Nuclear Structure, Tokyo, 1977*, ed. T. Marumori, J. Phys. Soc. Japan **44** (1978) Suppl. p. 397.
- 14) V. G. Soloviev : *Proc. Sendai Conf. Electro- and Photo- excitation*, 1977, ed. Y. Kawazoe, Res. Rep. Lab. Nucl. Sci., Tohoku Univ. **10** (1977) Suppl. p. 111.
- 15) M. Sasao and Y. Torizuka : Phys. Rev. **C 15** (1977) 217.
- 16) R. E. Bell *et al.* : Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **32** (1960), no. 12.
J. L. C. Ford *et al.* : Phys. Rev. Lett. **27** (1971) 1232.
- 17) S. Fallieros : *Proc. Int. Conf. Nuclear Structure Using Electron Scattering and Photoreaction, Sendai, 1972*, ed. K. Shoda and H. Ui, Suppl. Res. Rep. Lab. Nucl. Sci. Tohoku Univ. **5** (1972) 185.
T. J. Deal and S. Fallieros : Phys. Rev. **C 7** (1973) 1709.
- 18) H. Ui and T. Tsukamoto : Prog. Theo. Phys. **51** (1974) 1377.
- 19) J. M. Moss *et al.* : Phys. Rev. Lett. **26** (1971) 1488.
F. K. McGowan *et al.* : Phys. Rev. Lett. **27** (1971) 1741.
D. L. Hendrie *et al.* : Phys. Rev. Lett. **30** (1973) 572.
C. E. Bemis *et al.* : Phys. Rev. **C 8** (1973) 1466.
J. P. Davidson *et al.* : Phys. Rev. Lett. **32** (1974) 337.
T. Cooper *et al.* : Phys. Rev. **C 13** (1976) 1083.
- 20) H. Ui and H. Kurasawa : "How Does Nucleus Rotate Self - Consistently ?" , preprint (to be published).
- 21) T. Suzuki : private communication.
- 22) K. F. Liu and G. E. Brown : Nucl. Phys. **A 265** (1976) 385 ; E. K. Warburton and J. Weneser : *Isospin in Nuclear Physics*, ed. D. H. Wilkinson (North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1969).

中重核及び重核での (e, α) 反応

核理研

広岡 恵・浦野隆夫・菅原真澄

いくつかの中重核、重核を電子線で照射した時、放出される α 粒子、特に高いエネルギー (10 MeV ~ 35 MeV) の α 粒子を中心に測定したので、その解析の途中経過を報告する。測定したのは ^{98}Mo , ^{155}Gd , ^{181}Ta , ^{196}Pt の(e, α)反応の電子線エネルギー 60 MeV及び40 MeVでのスペクトルと、 ^{196}Pt の(e, α)反応の電子線エネルギー 40 MeVでの角分布である。

§ 1. 序

今まで、核理研では ^{90}Zr より軽い核での(e, α)反応が測定されてきたが、 ^{90}Zr (r, α)反応断面積は E_r が30 MeVを越えるあたりから顕著な盛り上りを示した。これについてのアイソクロマートの測定結果によれば、13.5 MeV以上の α 粒子の大部分は30 MeV以上の励起状態から放出されている。又、13.5 MeV以上のエネルギーを持つ α 粒子の角分布は前方ピークを示している¹⁾。J. J. Murphy らの ^{169}Tm (e, α)の角分布の測定によれば、高エネルギーの α 粒子は前方ピークを示している²⁾。L. Meneghetti らは $E_{r, \max} = 35$ MeVで幾つかの核において(r, α)のスペクトルを測定し、統計理論との比較を行っているが、Cuにおいてはよい一致を示し、それより重いAgでは、高エネルギー領域において統計理論で得られた値より、生成量が多い。さらに重いIn, Auにおいては統計理論の値と明らかに一致しない³⁾。このように巨大共鳴を越えたような高い状態からの α 粒子放出は統計理論で説明できないことが言われている。そこで今回の実験は、中重核、重核の巨大共鳴より高い励起状態からの α 粒子放出機構を明らかにするため行った。

§ 2. 実験方法と測定結果

実験は広帯域分析電磁石(BDM)で運動量分析をされた α 粒子を、その焦点面上に設置された多線比例計数管(MWPC)で測定することによりなされた。

電子線のエネルギーは60 MeVと40 MeV、運動量分解能は1.5%である。用いた標的を第1表に示す。ターゲット面のビーム方向に対する角度は、 ^{98}Mo , ^{196}Pt については35°、

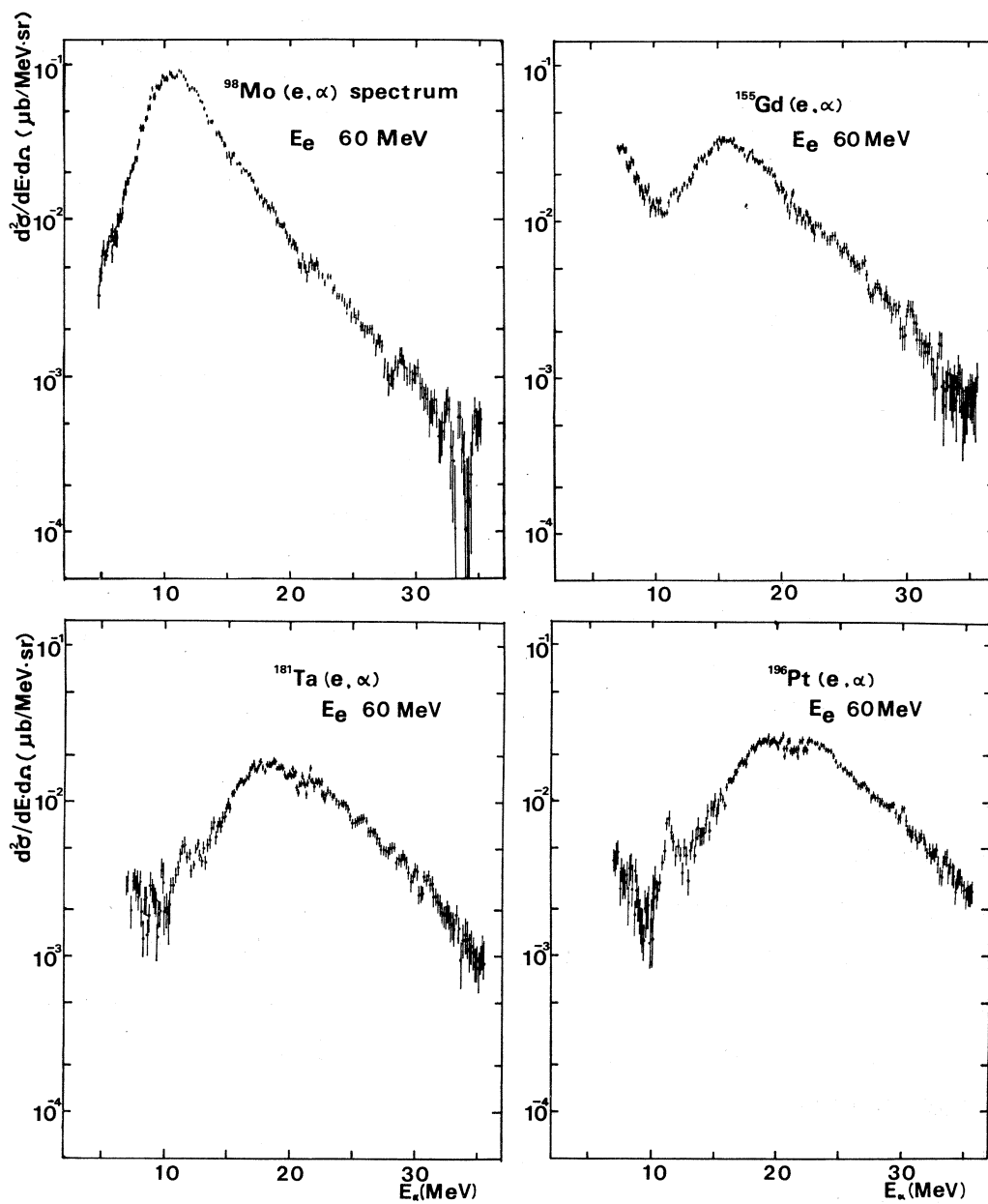
第1表 使用したターゲット。

	純度 (%)	厚さ (mg/cm ²)	(r, α)の 閾値 (MeV)	備考
⁹⁸ Mo	97.0	4.9	3.3	
¹⁵⁵ Gd	91.8	4.6	- 0.1	
¹⁸¹ Ta	99.9	6.0	- 1.5	
¹⁹⁶ Pt	54.9	4.5	- 0.8	¹⁹⁴ Pt (8.91%), ¹⁹⁵ Pt (33.46%), ¹⁹⁸ Pt (2.74%)

¹⁵⁵Gd, ¹⁸¹Ta については 30° で測定した。但し, ¹⁹⁶Pt の角分布の測定の際には 30° で測定した。測定角度は, スペクトル測定についてはいずれも 90°, 角分布測定については, 45°, 67.5°, 90°, 112.5°, 135° の5点で測定した。

電子線エネルギー 60 MeV で, 得られた α 粒子スペクトルを第1図に示す。絶対値を導出する際, MWPC の窓補強用のタングステン線の影の影響も含めた。なお, ターゲット中のエネルギー損失については補正していない。10 MeV, 20 MeV, 30 MeV の α 粒子が標的の中心から放出された時のエネルギー損失を, 各標的について第2表に示す。ここに示したスペクトルは隣り合う3チャンネルを相加平均したものである。バックグラウンドについては, 標的が無い時のスペクトルを測定し, 直接差し引いた。

第2図に電子線エネルギー 40 MeV での ¹⁹⁶Pt (e, α) 反応の角分布を示す。角分布は α 粒子のエネルギースペクトルを 16~20 MeV, 20~24 MeV, 24~30 MeV, 30~34 MeV の4つの領域に分け, 各領域内の微分断面積の平均を示した。



第1図 電子線エネルギー60 MeVで照射した時の ^{98}Mo , ^{155}Gd , ^{181}Ta , ^{196}Pt における (e, α) 反応の α 粒子スペクトル。

第2表 10 MeV, 20 MeV, 30 MeVの α 粒子がターゲットの中心から出て来た時の, エネルギー損失。

	10 MeV	20 MeV	30 MeV
^{98}Mo	0.586 MeV	0.379 MeV	0.288 MeV
^{155}Gd	0.426 MeV	0.285 MeV	0.221 MeV
^{181}Ta	0.517 MeV	0.353 MeV	0.273 MeV
^{196}Pt	0.371 MeV	0.256 MeV	0.199 MeV

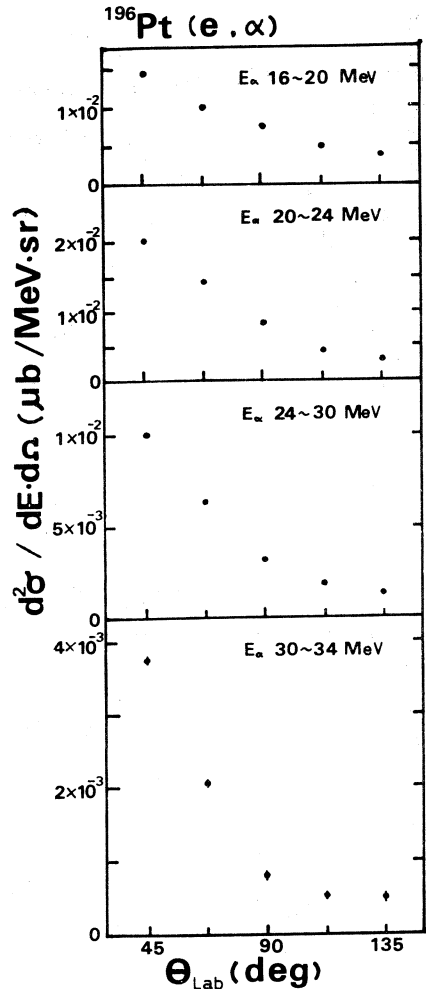
§ 3. 考 察

スペクトルについては, 原子数が増加するにつれ, ピークの位置がエネルギーの高い方に移動し, ピークの断面積の絶対値が小さくなっていく傾向がある。これは残留核による α 粒子に対するクーロン障壁が, 原子数と共に高くなっていくことを反映している。低いエネルギーをもつ α 粒子が, かなり多く放出されているが, これは軽い核が不純物として混在しているためと考えられる。これについては, 以後, 明らかにしてゆかなければならない。

$^{196}\text{Pt}(e, \alpha)$ の角分布は, いずれのエネルギー領域においても強い前方ピークを示している。

しかも, α 粒子のエネルギーが高くなる程, 前方ピークの度合は強くなっている。これは, 統計理論では説明できず, 直接反応, 又は前平衡過程的な反応により, α 粒子が放出されていることを示唆している。

実験結果と反応機構との関連については, 現在, 解析中のため追って報告する。



第2図 電子線エネルギー 40 MeVで照射した時の, $^{196}\text{Pt}(e, \alpha)$ 反応の角分布。

参 考 文 献

- 1) 玉江, 浦野, 広岡, 菅原: 核理研研究報告 **11** (1978) 47.
- 2) J. J. Murphy II, H. J. Gehrhardt and D. M. Skopik: Nucl. Phys. **A**
277 (1977) 69.
- 3) L. Meneghetti and S. Vitale: Nucl. Phys. **61** (1965) 316.

II. 物 性 物 理

Measurement of the Structure Factor of CS_2 Liquid under High Pressure and High Temperature

M. Ueno, M. Misawa and K. Suzuki

*The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals,
Tohoku University, Sendai-980, Japan*

§ 1. Introduction

The structure of liquids consisting of non-spherical molecules has been known to be effectively described in terms of the center-center correlation and orientation-orientation correlation among the molecules in the liquid state¹⁾. These correlation function should be drastically changed as a function of temperature and pressure over the whole liquid range from the triple point to the critical point.

In this study the structure factor $S_m(Q)$ of CS_2 liquid has been measured at

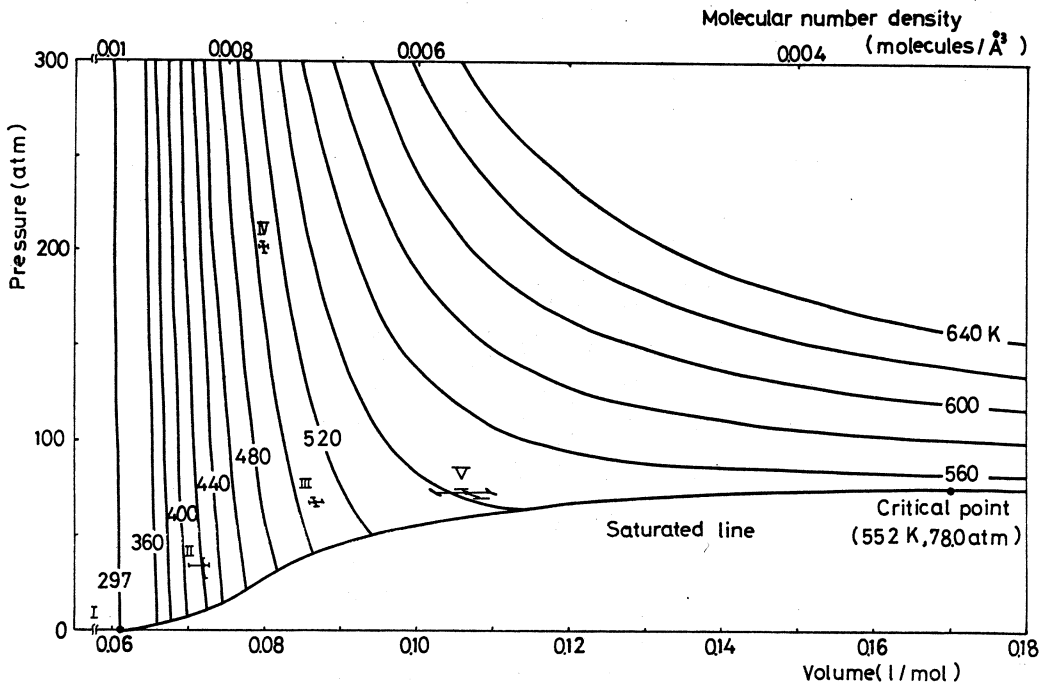


Fig. 1 P-V-T phase diagram of CS_2 fluid calculated from Nishiumi-Saito's equation of states²⁾.

five thermodynamical states in the phase diagram²⁾ of CS_2 fluid as shown in Fig. 1, using a liquid total scattering spectrometer³⁾ installed on a 300 MeV electron LINAC Tohoku University.

§ 2. Experimental

CS_2 liquid sample (extra pure reagent grade, Wako Pure Chemical Co. Ltd.) was contained in a high pressure cell made of a typical Ni-Cr-Mo steel SNCM-8 (JIS:G 4103). The detailed design of the cell is illustrated in Fig. 2. An electric heater to heat the sample mounted inside the cell and pressure is hydrodynamically applied to the sample by a hand pump.

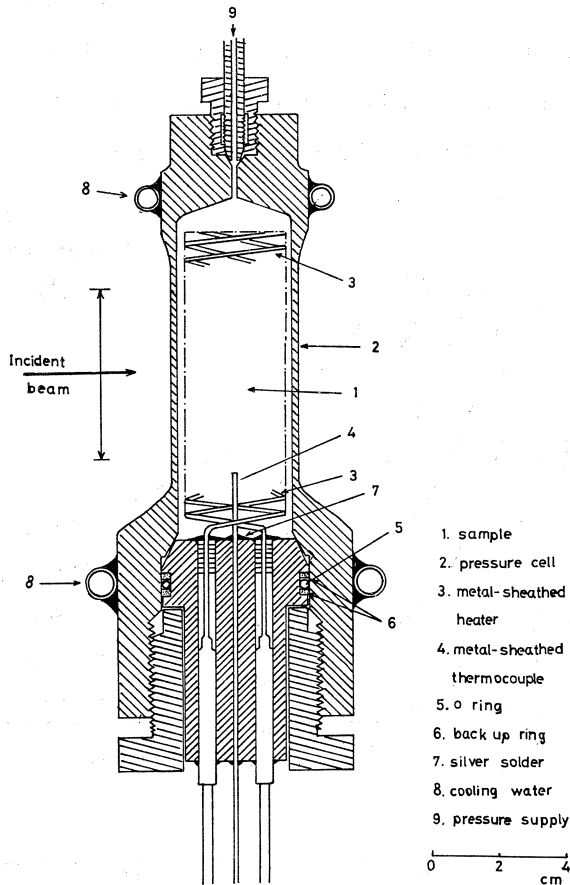


Fig. 2 Design of high pressure and high temperature cell.

In order to suppress the contribution of scattering from the cell to an observed time-of-flight (T-O-F) spectrum, beam narrowers were, as shown in Fig. 3, inserted in both the incident and scattered neutron beam paths in the total scattering spectrometer. Scattered neutrons were simultaneously counted at four scattering angles $2\theta = 5, 15, 30$ and 60° .

Figure 4 is an example of the sample contained in the cell (S), a vanadium standard sample (V), the empty cell (C) and background (BG) observed at the four scattering

angles respectively. The final structure factors $S_m(Q)$ of CS_2 liquid have been obtained from the T-O-F spectra by correcting the contributions due to the cell and background, multiple scattering and Placzek recoil effect. Details of the experimental setup and data processing during this work are fully reported in Ueno's master thesis⁴⁾.

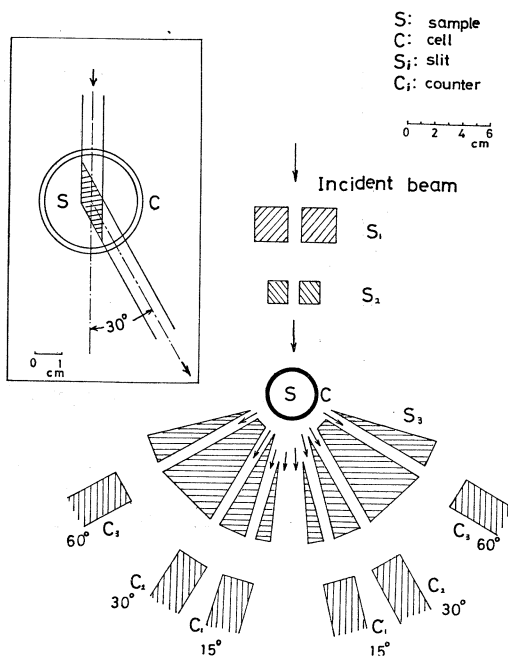
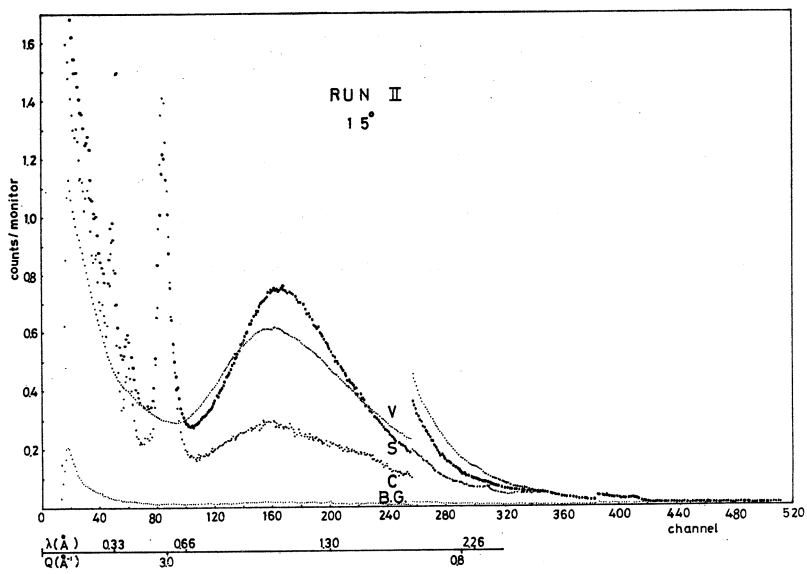
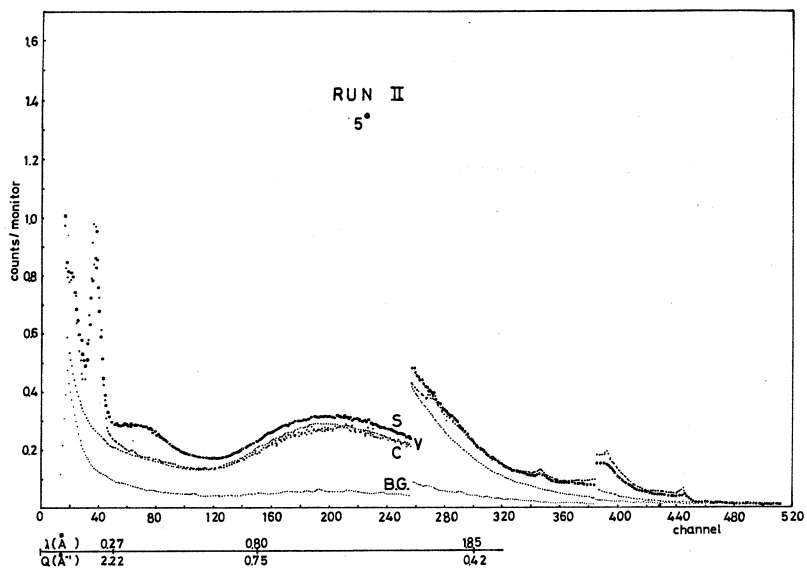


Fig. 3 Arrangement of neutron beam narrowers.



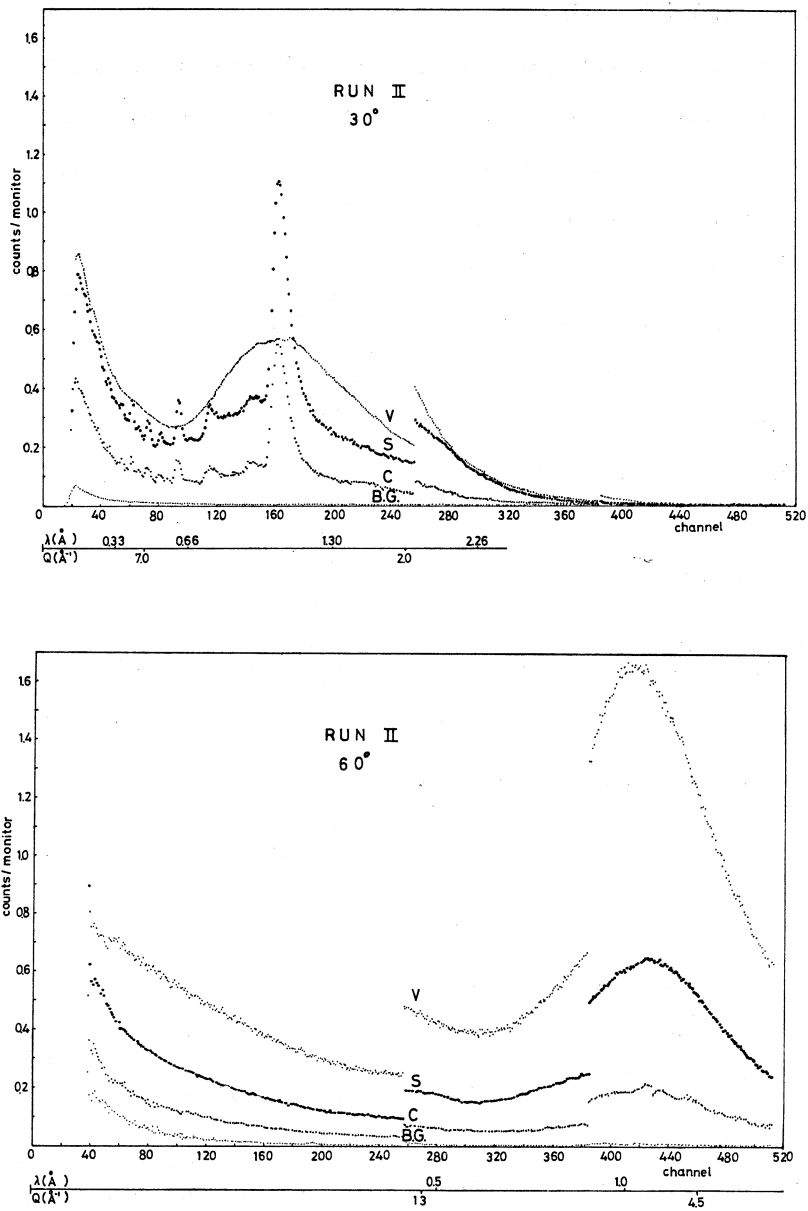


Fig 4 T-O-F spectra of CS₂ liquid sample contained in the cell (S), vanadium standard sample (V), empty cell (C), and back-ground (BG) observed at Run II (425 K and 35 atm).

§ 3. Result and Discussion

The structure factors $S_m(Q)$ of CS_2 liquid observed at the five thermodynamical states are shown in Fig. 5. The $S_m(Q)$ for Run I (297 K, 1 atm) is in a good agreement with previous results^{5,6)}.

A drastic variation in the $S_m(Q)$ is found in the low wave number region of the scattering vector Q . On the other hand little change appears in the oscillatory behavior of the $S_m(Q)$ over the high Q region subsequent to the third peak, which is quite close to the molecular form factor⁶⁾ $F_1(Q)$ of a CS_2 molecule in the liquid state existing at room temperature and one atmosphere. This means that the size and shape of a CS_2 molecule in the liquid state are kept with little change over the whole liquid range.

Both the position and height of the first peak in the $S_m(Q)$ decrease monotonically as the thermodynamical state moves from I to V. These changes in the low Q region of the $S_m(Q)$ are attributed to the variation in the intermolecular correlations in the liquid state

from I to V. Figure 6 shows $4\pi r^2 \rho_0 d(r)$ at each state, where $d(r)$ is the Fourier transform of $S_m(Q) - F_1(Q)$. Therefore the $d(r)$ corresponds to the intermolecular pair distribution function of CS_2 liquid. Dotted lines in Fig. 6 indicate the uniform distribution function which is defined by putting $d(r) = 1$. The peak around $r = 4A$

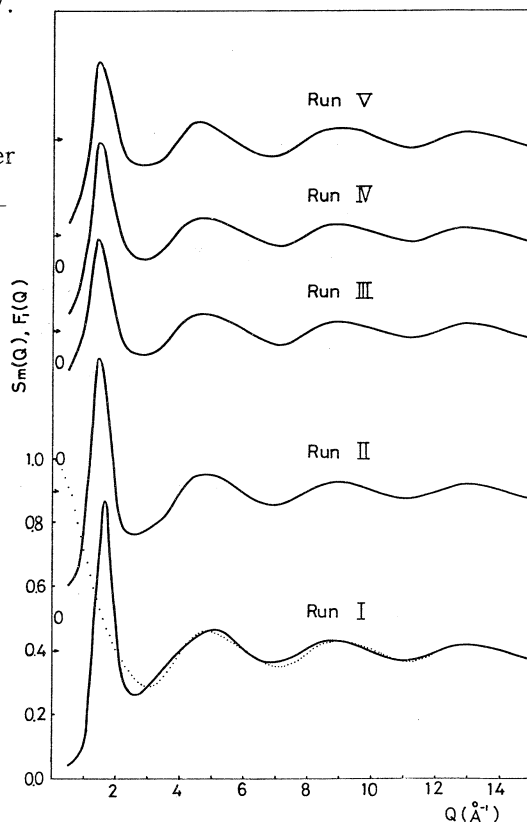


Fig. 5 Structure factors $S_m(Q)$ of CS_2 liquid at five thermodynamical states (solid lines) and molecular form factor $F_1(Q)$ of a CS_2 molecule in the liquid state existing at room temperature and one atmosphere (dotted line).

is reduced and shifted toward a far distance according to the change in the state from I to V. However there are still some intermolecular correlations even in the state of Run V.

This experiment has demonstrated that T-O-F pulsed neutron diffraction is an advantageous method for the structural study under high pressure and high temperature, because neutrons can penetrate the thick wall of high pressure cells and the movable mechanism of the spectrometer is not needed in T-O-F technique. However there are tedious procedures for the correction of attenuation, multiple scattering and inelastic scattering of white neutrons with a broad energy spectrum, of which prescriptions have not completely been established so far.

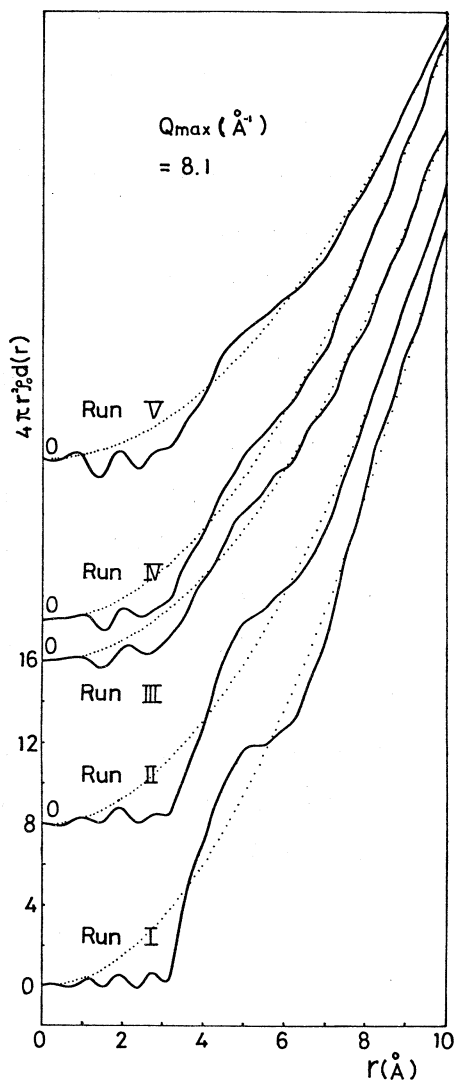


Fig. 6 Intermolecular radial distribution functions $4\pi r^2 \rho_0 d(r)$ of CS_2 liquid at five thermodynamical state (solid lines), where $d(r)$ is the Fourier transform of $S_m(Q) - F_1(Q)$. Dotted lines mean the uniform radial distribution $4\pi r^2 \rho_0$ which is defined by putting $d(r) = 1$.

Acknowledgements

The authors would like to thank Prof. S. Saito for his kind supply of numerical data on the P-V-T phase diagram of CS₂ fluid. The high pressure and high temperature cell was kindly manufactured by the machine shop of the Institute. The authors are indebted to the staffs in the Electron LINAC Laboratory for their cooperation during this experiment.

References

- 1) P. A. Egelstaff, D. I. Page and J. G. Powles; *Molecular Phys.* **20** (1971) 881.
- 2) H. Nishiumi and S. Saito; *J. Chem. Eng. Japan* **8** (1975) 356.
- 3) K. Suzuki, M. Misawa, K. Kai and N. Watanabe; *Nucl. Instrum. Methods* **147** (1977) 519.
- 4) M. Ueno; Master Thesis (Department of Engineering, Tohoku University, March, 1978).
- 5) K. Suzuki and P. A. Egelstaff; *Canad. J. Phys.* **52** (1974) 241.
- 6) M. Misawa; Doctor Thesis (Department of Engineering, Tohoku University, March, 1975).

A Jointless Observation of Small and Wide Angle Total Neutron Scattering from CVD Amorphous Si_3N_4

M. Misawa, T. Fukunaga, K. Niihara, T. Hirai and K. Suzuki

*The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals,
Tohoku University, Sendai-980, Japan*

§ 1. Introduction

The atomic structure of chemically vapor-deposited (CVD) amorphous Si_3N_4 has been recently studied by conventional X-ray diffraction technique¹⁾. The Si-Si pair correlation in Si_3N_4 is predominantly observed by X-ray diffraction, while the N-N pair correlation is preferentially obtained by neutron diffraction.

Pulsed neutron diffraction can scan the structure factor $S(Q)$ over a wide range of the scattering vector $Q (=4\pi\sin\theta/\lambda)$ because of using short wavelength neutrons produced by an electron LINAC. The aim of this study is the measurement of the $S(Q)$ of CVD amorphous Si_3N_4 by pulsed neutron diffraction, from which the characteristics of the atomic scale structures of CVD amorphous Si_3N_4 constructed by covalent chemical bonds are discussed.

§ 2. Experimental

The measurement of the structure factor $S(Q)$ was made using a time-of-flight (T-O-F) pulsed neutron diffractometer²⁾ installed at Tohoku University 300 MeV Electron LINAC. The sample of CVD amorphous Si_3N_4 was prepared by chemical vapor-deposition technique at the deposition temperature of 1300°C and under the total gas pressure of 20 torr. Details of the preparation procedure have been reported in a previous paper³⁾. The sample was contained in a vanadium cylinder of 0.025 mm thick wall, 7.8 mm inner diameter and 50 mm length. The procedures of data processing from the observed T-O-F spectrum to the $S(Q)$ have been fully described in the previous paper²⁾.

§ 3. Result

The $S(Q)$ of CVD amorphous Si_3N_4 was obtained over the range of Q from 1 to 330 nm^{-1} . The result is shown in Fig. 1. The oscillatory behavior of the

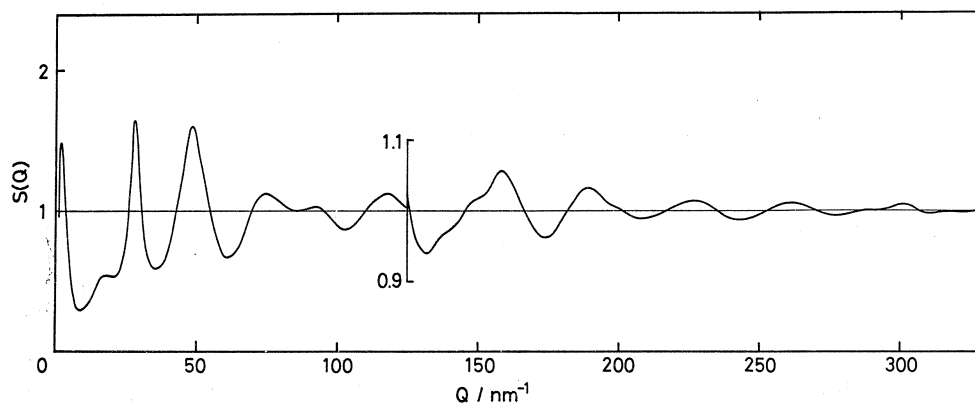


Fig. 1 Experimental structure factor $S(Q)$ of CVD amorphous Si_3N_4 .

$S(Q)$ is found up to the value of Q close to 300 nm^{-1} and the so-called small angle scattering intensity is observed in the low Q region less than 10 nm^{-1} .

Figure 2 shows the radial distribution functions (RDF) which are Fourier-transformed by truncating the $S(Q)$ at various values of Q_{max} . The first peak around 0.17 nm in the RDF's corresponds to the Si-N bond in CVD amorphous Si_3N_4 . The Q_{max} dependence of the position and area of the first peak is shown in Fig. 3. The most expected values of the Si-N bond length ($l_{\text{Si-N}}$) and the number of N atoms bound to a Si atom ($n_{\text{Si-N}}$) are decided from the asymptotic values of the both curves at the high Q_{max} as shown in Fig. 3. These numerical results are listed in Table I, together with the fluctuation in the Si-N bond length (Δl).

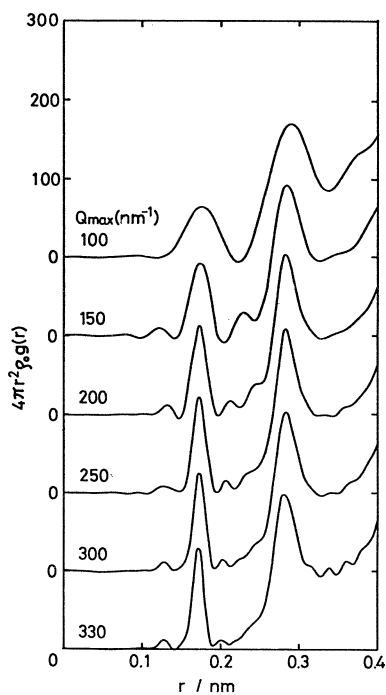


Fig. 2 Radial distribution functions of CVD amorphous Si_3N_4 . Fourier transformation from $S(Q)$ to $g(r)$ is truncated at various values of Q_{max} .

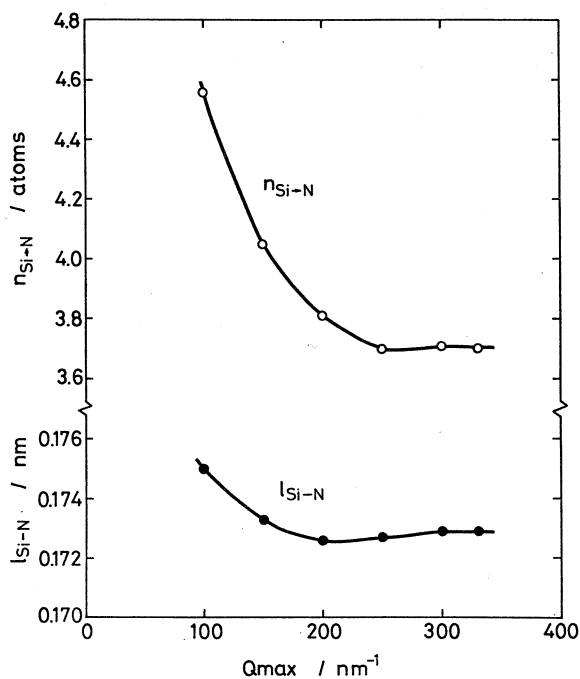


Fig. 3 Q_{max} dependence of Si-N bond length ($l_{\text{Si-N}}$) and number of N atoms bound to a Si atom ($n_{\text{Si-N}}$).

Table I Si-N bond length (l), its fluctuation (Δl) and coordination numbers $n_{\text{Si-N}}$ and $n_{\text{N-Si}}$.

$l(\text{nm})$	$\Delta l(\text{nm})$	$n_{\text{Si-N}}$	$n_{\text{N-Si}}$
0.1729	0.0071	3.70	2.78

§ 4. Discussion

4.1 Short-range structure

The total RDF defined as the Fourier transform of the $S(Q)$ is written as

$$4\pi r^2 \rho_0 g(r) = 4\pi r^2 \rho_0 \sum_{i,j} c_i c_j w_{ij} g_{ij}(r) \quad (1)$$

where the left hand side of eq. (1) is the total RDF, $g_{ij}(r)$ is the partial pair distribution function of $i-j$ pair, c_i and c_j are the concentrations of i and j elements, and w_{ij} is called the weighting factor which is expressed as

$$w_{ij} = \frac{b_i b_j}{\langle b \rangle^2}$$

where b_i and b_j are the scattering amplitudes of i and j nuclei and $\langle b \rangle = (c_i b_i + c_j b_j)$.

The magnitudes of the w_{ij} 's calculated for X-ray and neutron diffraction in case of Si_3N_4 are summarized in Table II. From this table, it seems likely that

Table II Comparison of weighting factor w_{ij} between neutron and X-ray diffraction.

$i - j$	Neutron	X-ray	Ratio=X/N
Si - N	0.763	0.98	1.28
Si - Si	0.337	1.96	5.82
N - N	1.728	0.49	0.28

the N-N pair correlation is highly weighted in neutron diffraction. On the other hand the Si-Si pair correlation is predominantly weighted in X-ray diffraction.

Figure 4 is a comparison of the second peak in the total RDF's between the present result by neutron diffraction and that of X-ray diffraction done by Aiyama et al¹⁾. The peak positions are different between the both RDF's. The peak around 0.28 nm in the neutron RDF corresponds to the N-N spacing and that around 0.3 nm in the X-ray RDF is found to be the Si-Si spacing, based on the reason discussed above.

The total RDF's can be resolved into the N-N and Si-Si pair distribution functions respectively, using eq. (1) under the assumption that both the pair distribution functions have a Gaussian form. The results are shown by three broken lines in Fig 4. The values of atomic spacing and coordination number of the N-N and Si-Si pairs are listed in Table III, where the bond angles around Si and N atoms resulted from the magnitudes of the three spacing, $l_{\text{Si-N}} = 0.1729$, $l_{\text{N-N}} = 0.283$ and $l_{\text{Si-Si}} = 0.301$ nm, are shown together. The magnitude of the bond angle around a Si atom is 109.8° , which is in a very good agreement with that of a tetrahedral bond angle (109.47°). The value of 121.0° for the bond angle around a N atom is also quite close to that of a plane triangle (120°). Therefore the short-range structure of CVD amorphous Si_3N_4 is likely to be illustrated schematically in Fig. 5.

Table III Coordination number (n), spacing (l) and its fluctuation (Δl) for N-N and Si-Si pairs. θ is bond angle.

	N-N	Si-Si
n (atoms)	7.7	6.5
l (nm)	0.283	0.301
Δl (nm)	0.016	0.016
θ (deg.)	109.8	121.0

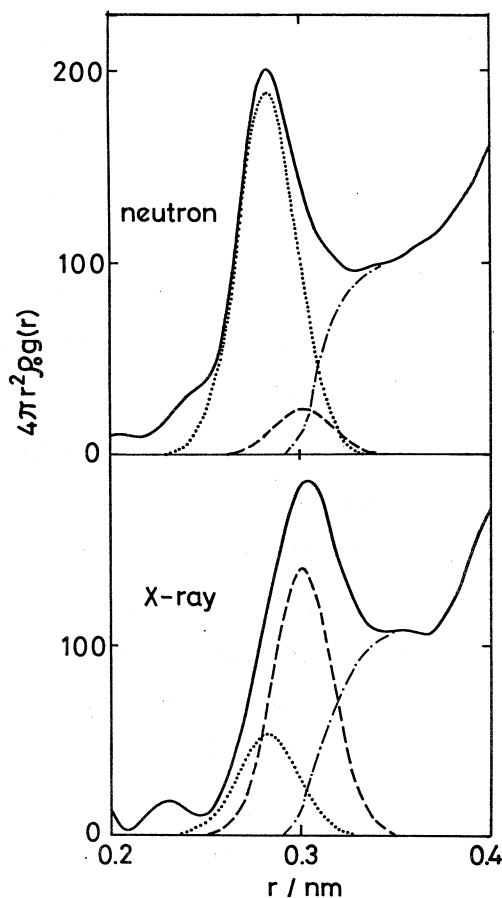


Fig. 4 Comparison between total RDF (solid line) obtained by neutron diffraction and that by X-ray diffraction¹⁾. Dotted and dashed curves are Gaussian approximation for N-N and Si-Si pair distribution functions respectively. Dashed dotted line means the residual part in the second peak.

The experimental coordination numbers of $n_{\text{Si-N}} = 3.70$, $n_{\text{N-N}} = 7.7$ and $n_{\text{Si-Si}} = 6.5$ are smaller than the values of 4, 9 and 8 which are calculated using the assumption that there are no dangling bonds and no N-N and Si-Si bonds in Si_3N_4 .

This implies that CVD amorphous Si_3N_4 includes some kinds of defects.

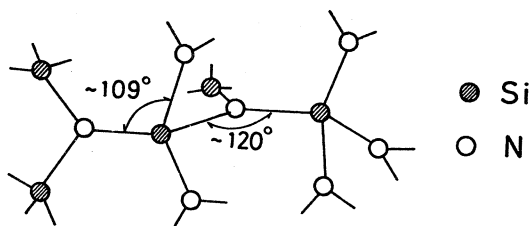


Fig. 5 Short-range structure in CVD amorphous Si_3N_4 .

4.2 Small angle scattering

The experimental $S(Q)$ obtained at the scattering angle $2\theta = 5^\circ$ is shown in Fig. 6. This $S(Q)$ is constructed from two contributions; one part is the structure factor $S_{\text{SA}}(Q)$ which contains only small angle scattering intensity and the other is the ordinary structure factor. The latter is estimated by extrapolating smoothly the $S(Q)$ toward $Q=0$ as shown by a broken line in Fig. 6. The $S_{\text{SA}}(Q)$ can be obtained as the residual structure factor which is shown by a solid line in Fig. 6.

The $S_{\text{SA}}(Q)$ has been known to be related to the characteristic function $\gamma(r)$ which specifies the fluctuations in materials by the following equations⁴⁾,

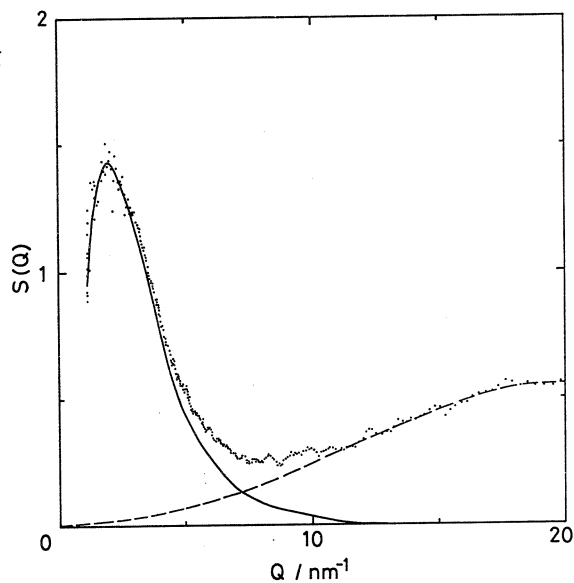


Fig. 6 Experimental $S(Q)$ of CVD amorphous Si_3N_4 observed at scattering angle $2\theta = 5^\circ$. Broken line is the extrapolation of $S(Q)$ toward $Q=0$. Solid line is small angle scattering intensity.

$$S_{SA}(Q) = An \int 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\sin Qr}{Qr} dr \quad (2)$$

$$A = (1 - w_p) w_p \frac{1}{n \langle b \rangle^2} (n_m b_m - n_p b_p)^2 \quad (3)$$

$$= \frac{1}{2\pi^2 n} \int Q^2 S_{SA}(Q) dQ, \quad (4)$$

where w_p is the volume fraction of fluctuating particles, n_m , n_p and n are the atomic number densities of matrix, particle and the whole sample respectively, b_m , b_p and $\langle b \rangle$ mean the scattering amplitudes of nuclei in matrix, particle and the whole sample respectively. The area of interface per unit volume (S/V) is obtained by the following equation.

$$S/V = \pi (1 - w_p) w_p \frac{\lim [Q^4 S_{SA}(Q)]}{2\pi^2 An} \quad (5)$$

The volume per particle (v_p) and the distance of heterogeneity (l_c) are expressed as

$$v_p = \int 4\pi r^2 \gamma(r) dr, \quad (6)$$

and

$$l_c = 2 \int \gamma(r) dr. \quad (7)$$

The $\gamma(r)$ obtained from eqs.(2) and (4) are shown in Fig.7. The value of A is estimated as 0.0434 from eq.(4). The kind of particle with physically reasonable properties can be assigned by using eq.(3). It is concluded here that the major defect existing in CVD amorphous Si_3N_4 must be voids with their average diameter of about 1 nm. The

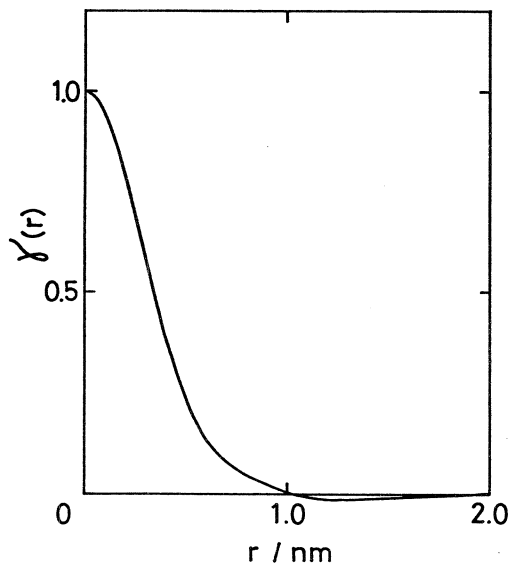


Fig.7 Characteristic function $\gamma(r)$ of a particle in CVD amorphous Si_3N_4 .

possibility of the other kinds of particles such as SiO_2 and Si or N-rich Si_xN_y are denied. The preliminary results of w_p , S/V , v_p and l_c are summarized in Table IV. The existence of voids is consistent with the lower coordination numbers obtained from the RDF analysis.

Table IV Volume fraction of void (w_p), surface area per unit volume (S/V), characteristic length of void (l_c) and mean volume per void (v_p).

w_p (volume %)	4.2
S/V (m^2/cm^3)	630
l_c (nm)	0.7
v_p (nm^3)	0.44

Acknowledgements

The authors would like to thank the members of Nuclear Science Laboratory, Tohoku University for their operation of the electron LINAC.

References

- 1) T. Aiyama, T. Fukunaga, N. Niihara, T. Hirai and K. Suzuki: J. Non-Cryst. Solids, to be published.
- 2) K. Suzuki, M. Misawa, K. Kai and N. Watanabe: Nucl. Instrum. and Methods **147** (1977) 519.
- 3) K. Niihara and T. Hirai: J. Mater. Sci. **12** (1977) 1233.
- 4) A. Guinier and G. Fournet: *Small-Angle Scattering of X-ray* (New York, John Wiley & Sons, 1955).

液体金属 (Sn) の過冷却-凝固過程での構造変化の中性子回折による研究(I)

理学部物理, 核理研*

石川義和・池田 進

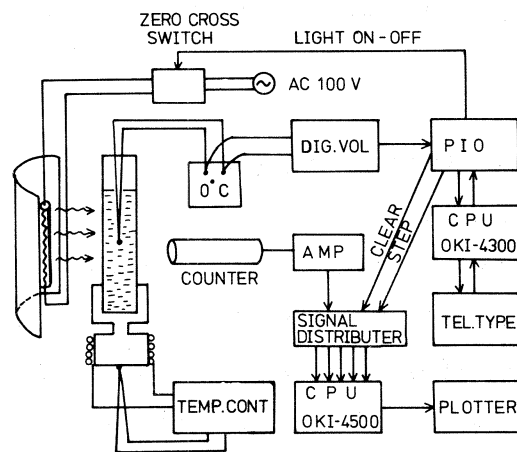
新村信雄*

§ 1. まえがき

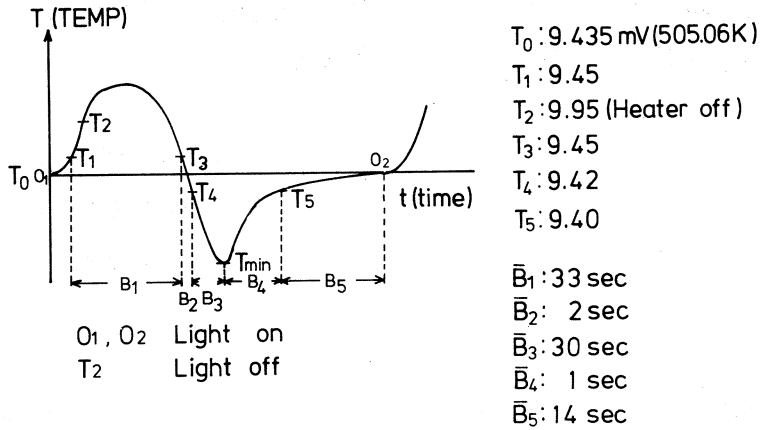
非平衡状態の物性研究は、非平衡系に対する統計力学の進歩と相俟って最近物理学の主要研究テーマとなって来ている。パルス中性子を用いたTOF法中性子回折はこの様な非平衡系での構造研究に適しており、電場や磁場で誘起された非平衡状態の構造解析はすでに行なわれている。¹⁾ 非平衡状態の中で興味ある状態の1つは、転移点近傍で温度を急激に変化された時生ずる状態であり、これについても最近いくつかの研究がなされ始めている。²⁾ われわれはその1例として液体金属の過冷却状態から凝固する過程での原子構造の研究を計画した。これは液体から析出し始めた固体は平衡状態での固体と同じ構造を持つかという点からも興味ある研究課題であるが、今回はまずこの様な研究が可能であるかという点を中心に研究を行なった。本報告ではそのために製作した装置の概要、研究方式と予備実験の結果を報告する。

§ 2. 実験手段

金属を急冷すると過冷却状態となり融点より数度低い状態でも液体を保つが、衝撃を加えると-又は自然に-突如凝固が起り温度が上昇する。われわれが興味を持ったのはこの凝固過程であるが、これは通常非常に短い時間(1秒程度)で起るので、この間の構造測定をするためにはこの過冷却-凝固過程を繰返し行なわなければならない。そこでわれわれは第1図にブロックダイアグラムで示すような装置を製作し、第2図に示すよう



第1図 実験装置のブロックダイアグラム。



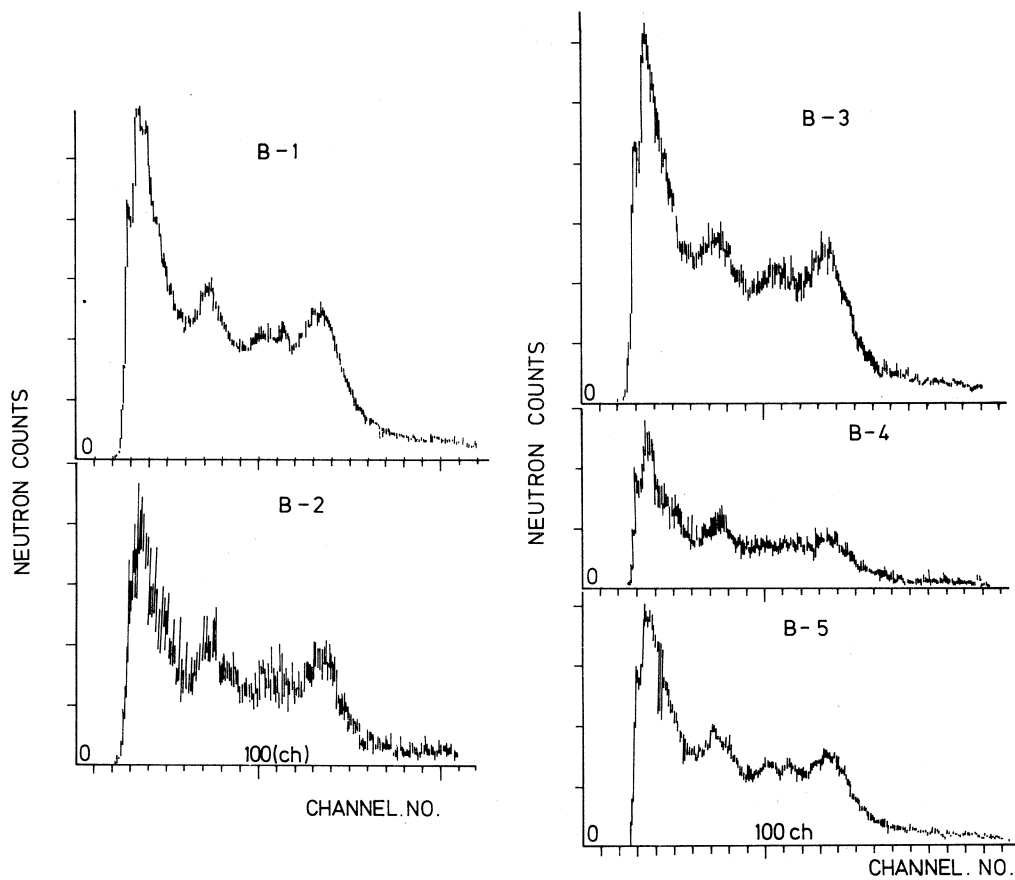
第2図 試料の温度昇降サイクル。

な温度変化を繰返し行なわせ、実験を行なった。試料としては金属錫を用い、これを薄肉厚の石英管 ($\phi = 10\text{mm}$, $t = 0.1\text{mm}$) に入れ、(総重量 10 g) その底部を銅ブロックを用いて一定温度で加熱した。通常この温度は融解温度より 50°C 程度低く選んだ。次にタングステンヒラメント石英封入型赤外線ヒーターと反射鏡を用いて試料を急速に加熱し、試料を融解させ、試料の温度がある値 (T_2) に達したらこのヒーターを切る。この時の試料の温度は第2図が示すように最初は上昇し次に下降を始めて T_{\min} に達すると突如凝固を始め温度は融解温度 T_0 になる。そこで再びヒーターで試料を加熱するというサイクルを繰返し、その間温度を常にコンピュータで計測し、 $T_1 - T_3$, $T_3 - T_4$, $T_4 - T_{\min}$, $T_{\min} - T_5$, $T_5 - O_2$ 間の測定結果をそれぞれ $B_1 - B_5$ までの別のフレームに貯蔵するという方法で実験を行なった。 $T_1 - T_5$ は第2図に記した値を最初設定したが、このサイクルで各フレームが要した時間の平均値も同じく第2図に示してある。

§ 3. 実験結果および考察

第3図はこの様にして全体として19時間測定した時、各フレームごとに得られた回折パターンである。この結果からまずこのような温度昇降サイクルによる非平衡系の構造研究が、核理研中性子源でも十分に出来ることがわかった。しかしこの5つの像はたがいにかかなり類似しており、現在の様なサイクルではまだ完全な凝固が起っていないとも考えられる。そこで B_5 の測定時間をもっと長くし、また全体の測定時間を長くして十分に統計を上げれば、各フレーム間の構造変化が観測出来るようになると思われるこれが次期の計画である。最終的には中性子分光器を改良して検出感度を10倍上げ $B_4 - B_5$ を数等分してその間の構造変化を追究する事を計

画している。



第3図 各フレームでの中性子回折パターン。

参 考 文 献

- 1) N. Niimura and M. Muto : Nucl. Instrum. Methods **126** (1975) 87 .
- 2) 橋本巍洲, 西村克之 : 日本物理学会誌 **33** (1978) 766 .

FeV₂S₄ の TOF 中性子回折データ のプロファイル解析

無機材研, 核理研*

川田 功・新村信雄*

磯部光正・和田弘昭

§ 1. はじめに

低対称の結晶の粉末試料による TOF データのプロファイル解析は未だあまり例をみないので、単斜晶系に属する FeV₂S₄ で行なってみた。

FeV₂S₄ の基本構造は NiAs 型の層状構造で、そのうち金属層の一層おきに、金属の空位が秩序的な配列をなしている。Fe と V の秩序性については、V が金属で満たされた層、Fe が空位を含む層に入るとされているが、その証拠を得るには、両者の原子番号が近接しているので、X線では困難で、TOF 中性子回折を行なった。

§ 2. 実 験

本試料は硫化水素気流中で 1050 °C で合成し、封管中で 500 °C で長時間アニールしたもので、FeV₂S₄ の定比の組成を有する。¹⁾

空間群は NiAs 型との対応をよくするために既約化されていない格子をとると I 2 / m (既約斜格子では C 2 / m) となり、格子定数は

$$a = 5.872 \text{ \AA}$$

$$b = 3.300 \text{ \AA}$$

$$c = 11.294 \text{ \AA}$$

$$\beta = 92.12^\circ$$

である。

上述の秩序化されたモデルでの原子位置は第 1 表の如くである。温度因子は等方性とし、各原子とも $B = 1.0$ の値を与えた。

第1表 FeV₂S₄の原子座標。

原子	重価度	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Fe	0.5	0.0	0.0	0.0
V	1.0	0.54113	0.5	0.24362
S(1)	1.0	0.33862	0.0	0.36289
S(2)	1.0	0.66359	0.0	0.11246

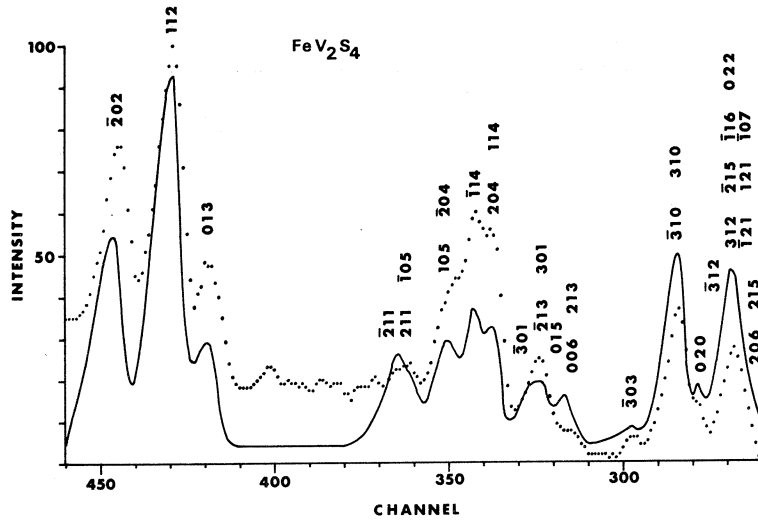
測定は核理研H-6 デバイ・シェラー型スペクトロメータで行ない、回折角 $2\theta = 30^\circ, 60^\circ, 145^\circ$ の位置のカウンターでTOF回折データを測定した。測定は、試料の照射は合計約24時間、バナジウム棒の照射は合計約10.5時間であった。

§ 3. プロフィール解析

プロフィール解析のプログラムは、構造モデルから得られる理論値に基づく一つの反射を、ガウス曲線を非対称にしたものと、指数関数曲線の計三つの部分に分けて計算し、²⁾ 各チャンネルにおけるピークの重なりを考慮したプロフィールを画き、実験値と比較する。そして、各チャンネルにおける両者の一致の度合いをよくするように最小二乗法で精密化する。パラメータとしては装置系に関するもの5個、試料のバックグラウンドに関するもの3個、計算ピークの半値幅等に関するもの3個、結晶構造因子に関して、スケール因子1個、原子の重価度4個の計16個であり、低対称結晶の構造因子計算が可能なプログラムを用いて、パラメータの精密化を行なった。

第1図に、 $2\theta = 145^\circ$ における実測値と計算値の比較(261~460チャンネルの間)を示す。これについては、更にバックグラウンド、吸収その他の補正の余地を残し、最終的な結果ではないが、意図するところのFeとVの秩序度に関しては、秩序的なモデルを支持している傾向にあると言えよう。

本実験に関しては、東北大核理研 渡辺昇助教授、東北大理 山田和芳博士に特にお世話になった。また、東北大核理研、金研の諸氏より種々の御教示をいただいた。ここに改めて感謝の意を表す次第である。



第1図 FeV_2S_4 のTOF中性子回折プロフィール。 $2\theta = 145^\circ$,
 実測値は点, 計算値は実線で, 強度は相対値で与えてある。

参 考 文 献

- 1) H. Wada : Bull. Chem. Soc. Japan **51** (1978) 1368 .
- 2) C. G. Windsor and R. N. Sinclair : Acta Cryst. **A 32** (1976) 395 .

III. 放 射 化 学

気相における核異性体転移で生成する ^{80}Br と 有機芳香族化合物の反応(I)

核理研

近藤健次郎・八木益男

§ 1. 緒 言

既報において気相 $\text{H}^{80\text{m}}\text{Br}$ および $\text{H}^{82\text{m}}\text{Br} - \text{CH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 系における $^{80\text{m}}\text{Br}$, $^{82\text{m}}\text{Br}$ の核異性体転移にともなう化学的効果を種々の観点から検討し, H^*Br を source molecule とした場合得られる有機反応生成物は moderator insensitive ないわゆる thermal $^*\text{Br}^+$ ion の関与するイオン-分子反応で生成し, さらにその反応機構の検討から $^*\text{Br}^+$ と CH_3X との反応で生成する, かなり寿命の長い complex ion $[\text{CH}_3\text{X} \cdots \text{Br}]^+$ を precursor として反応が進行することを明らかにした¹⁻⁵⁾ しかしこのような臭素原子の熱イオン反応について有機芳香族化合物を対象とする研究は殆んど行なわれておらず特に thermal $^*\text{Br}^+$ ion の反応による娘 $^*\text{Br}$ のベンゼン核内の配向性 (ortho, meta, para) を検討することは気相における熱臭素イオンのイオン-分子反応の機構を解明する上で非常に重要と考えられる。今回は気相 $\text{H}^{80\text{m}}\text{Br} - \text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 系について実験を行い, これまで得られた知見をもとに有機反応生成物の生成機構について明らかにすることを試みた。

§ 2. 実 験

$\text{H}^{80\text{m}}\text{Br}$ は常法に従って調製した。^{3,4)} また一部実験で用いた $^{80\text{m}}\text{Br}_2$ は真空ラインを用いてブルドンゲージで所定量の Br_2 を測り, つづいてブレーカブル石英管に封入したものを東北大学核理研電子ライナックで最大 60 MeV 電子制動放射線を約 2 時間照射し調製した。

実験に用いた各種芳香族化合物はガスクロマトグラフ分析から 99.8% 以上の高純度で, また他の無機試薬は市販特級品をそのまま用いた。試料は $\text{H}^{80\text{m}}\text{Br} / \text{C}_6\text{H}_5\text{X} \doteq 0.1$, 系の圧力は C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ で 500 mm Hg, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ で 90 mm Hg, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ で 40 mm Hg に調製した。調製後常法に従って抽出により有機無機層に分離しラジオガスクロマトグラフによる各種有機生成物の分析を行った。ガスクロマトグラフ分析条件は全実験を通じて同じでカラム充填剤としては Celite - 545, 60 ~ 80 mesh に Bentone - 34 を 20% coating したものをを用い, カラム長

さ 2.5 m, He キャリヤーガス流速 30 ml/min (一定), 温度は 70°C → 150°C (15°C/min) の昇温法によった。また用いた放射線検出器は前報⁶⁾ で述べたガスフロー型 4 π 耐熱 GM 管を用い, 温度 180°C, Q ガス流速 30 ml/min, 印加電圧 1250 V で行い, 定量的な放射能分析が出来た。

§ 3. 結果および考察

第 1 表に Kr 添加による有機収率の変化を示した。Kr 0.3 mf 添加により $H^{80m}Br - C_6H_5F$ 系の有機収率は殆んど変わらず, このことは従来 $H^{80m}Br$ (or $H^{82m}Br$) - C_6H_5X (X=H, F, Cl Br) 系で得られた結果と同様に有機反応生成物が moderator insensitive な反応, いわゆる thermal $^{80m}Br^+$ ion の関与する反応で生成していることを示している。一方 $^{80m}Br_2 - C_6H_5F$ 系では表に示すように Kr 添加で収率は減少し,

この系では ^{80m}Br の核異性体転移にともなう内部転換およびオーージェ効果により分子内クーロン反撓で娘 ^{80}Br が平均 40 eV⁷⁾ の運動エネルギーを得ることによるものと考えられる。一方 $H^{80m}Br$ の場合は娘 ^{80}Br の取得する運動エネルギーは平均 0.8 eV⁷⁾ で, このようなことから $H^{80m}Br$ を source molecule とする本実験では得られる有機生成物は熱 $^{80}Br^+$ イオンの関与する反応によるものと考えられる。第 2 表に $H^{80m}Br$ (or $^{80m}Br_2$) - C_6H_5X 系における有機収率を示した。有機収率が低いことは系に存在する C_6H_5X および HBr のイオン化電圧が低く中和過程が比較的容易に進行することまた中和によって生成した *Br の主反応は C_6H_5X からの H-abstraction であることに起因するものと考えられる。

第 1 図に気相 $H^{80m}Br - C_6H_5X$ 系におけるラジオガスクロマトグラムを示した。 ^{80m}Br の核異性体転移で生成する ^{80}Br のベン

ゼン核内分布を para 位の収率を 1 として結合あたりの相対収率を求め

第 3 表に示した。

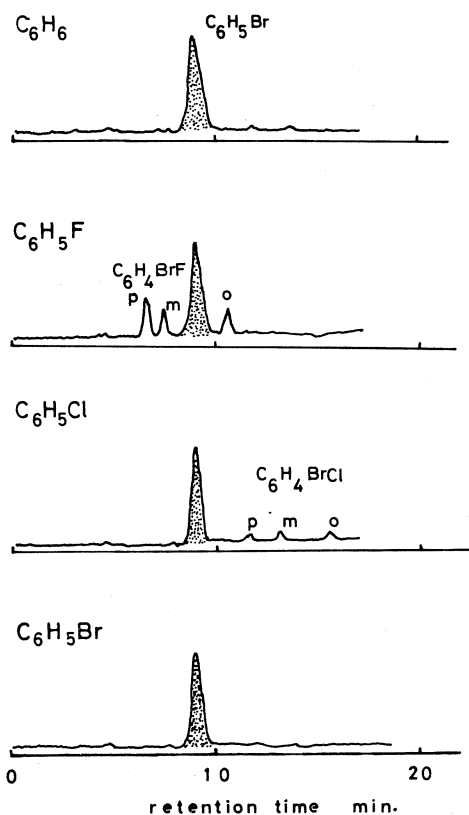
核異性体転移で生成する熱 $^{80}Br^+$ イオンと種々のハロゲン化ベンゼンとの間の反応は既に Stöcklin ら^{8,9)} が

第 1 表 気相 $H^{80m}Br - C_6H_5F$ および $Br^{80m}Br - C_6H_5F$ 系における有機収率に対する Kr 添加効果 (HBr or Br_2)/ $C_6H_5F=0.1$ 。

	Kr	0mf	0.3mf
$H^{80m}Br$		2.7%	2.8%
$Br^{80m}Br$		2.4%	1.4%

第 2 表 気相 $H^{80m}Br$ (or $Br^{80m}Br$) - C_6H_5X 系における有機収率 (HBr or Br_2)/ $(C_6H_5X=0.1)$

X	H	F	Cl	Br
$H^{80m}Br$	2.1%	2.7%	2.2%	—
$Br^{80m}Br$	—	2.4%	5.3%	3.6%



第1図 Radiogaschromatograms in the $C_6H_5X-H^{80m}Br$ system ($HBr/C_6H_5X \doteq 0.1$): gas phase.

第3表 気相 $H^{80m}Br$ および $Br^{80m}Br-C_6H_5X$ ($X = F, Cl, Br$) 系における ^{80}Br の結合あたりのベンゼン核内相対分布, および X -置換収率に対する H -置換収率の比。

(A) $H^{80m}Br-C_6H_5X$ ($HBr/C_6H_5X \doteq 0.1$)

X	F	Cl	Br
ortho	0.5	1.1	—
meta	0.9	1.2	—
para	1	1	—

(B) $Br^{80m}Br-C_6H_5X$ ($Br_2/C_6H_5F \doteq 0.1$)

X	F	Cl	Br
ortho	0.4	0.5	0.7
meta	0.4	1.0	0.8
para	1	1	1

(C) ΣH -sub/ X -sub.

X	F	Cl	Br
$H^{80m}Br$	0.4	0.2	~ 0
$Br^{80m}Br$	0.7	0.3	0.3

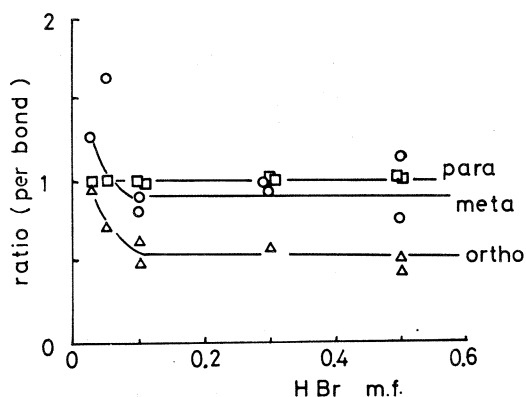
指摘しているように第1段階で $^{80}Br^+$ イオンの electrophilic reaction (反応(1)) によって電子密度の大きい ortho, para 位への付加による complex ion $[C_6H_5X^*Br]^+$ がまず生成するものと考えられる (meta 付加よりも数 kcal/mol 安定)。



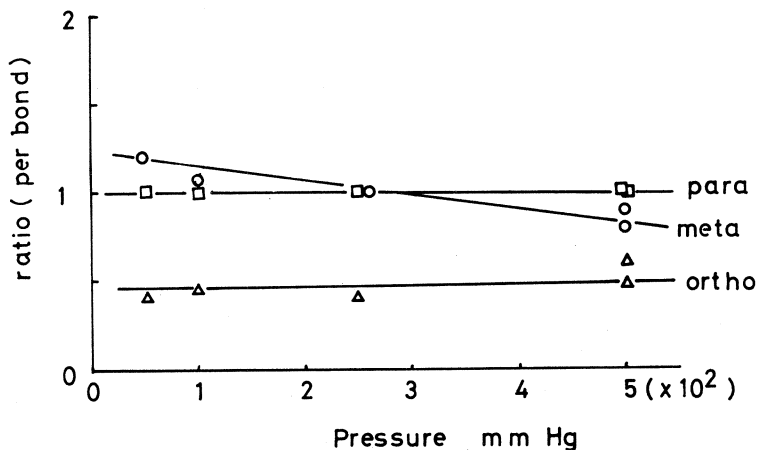
しかし実験結果は表に示すように特に $H^{80m}Br$ 系において meta 位の値が大きく, 従来液相における臭素イオンの ortho, para 配向性のいわゆる electrophilic reaction の結果とは大きく異っている。¹⁰⁾ これは後で詳しく述べるが気相では一旦生成した励起 complex ion において熱力学的に最も安定な meta 位への異性化がすみやかに進行することによるものと考えられる。一方 $^{80m}Br_2$ 系では反応は大部分が Br 原子の持つ運動エネルギー依存の反応によるものと考えられる。これまで液相における反跳 3H , ^{38}Cl とハロゲン化ベンゼンとの反

応^{11,12,13})でH-置換に対する非選択性(o, m, p位)およびC-X bond strength, steric factor 依存性などが生成物収率の大小関係を説明する上で重要であることが示されている。本実験結果ではpara位が最も大きくortho位が最も小さい。この傾向は先にのべた液相の結果と同じであるがいずれにしてもいわゆるrecoil ⁸⁰Brの統計的置換からは大きくずれている。ortho位が小さい値を示したことはstericな因子が大きな役割を果しているものと考えられるがcomplex ionからのH⁺-transferでどのpositionのHが移動しやすいかなど分子自身の持つ特性と合せ上記結果を説明する上で重要な点と考えられる。一方HおよびX-置換収率の比からこれまで報告^{8,9})されているように、C-X結合エネルギー、衝突あたりのエネルギー損失率、および幾何学的衝突断面積などが大きな役割を果していることが示された。

反応(1)に示すようなcomplex ionの形成と引き続くisomerizationがH^{80m}Br-C₆H₅X系においても起っていることを確認するため今回はC₆H₅Fを対象として選びその圧力およびKr添加効果を検討した。第2図にortho, meta, para isomerの相対収率比のHBr

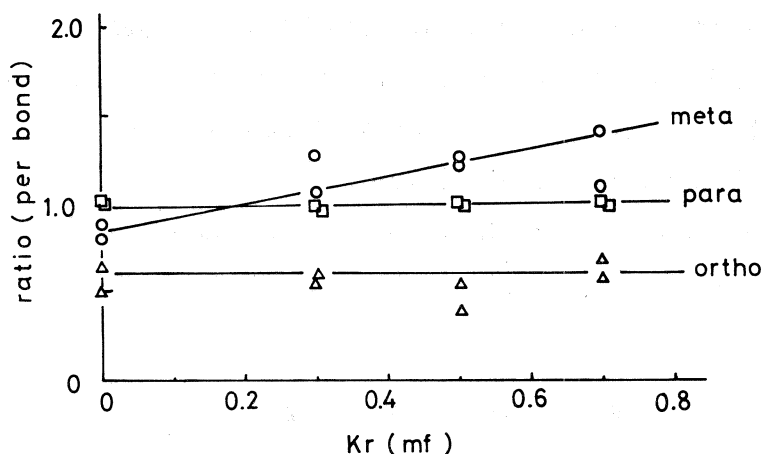


第2図 Effect of HBr concentration on the relative isomer distribution (C₆H₅F system).



第3図 Pressure dependence of the relative isomer distribution (H^{80m}Br/C₆H₅F = 0.1).

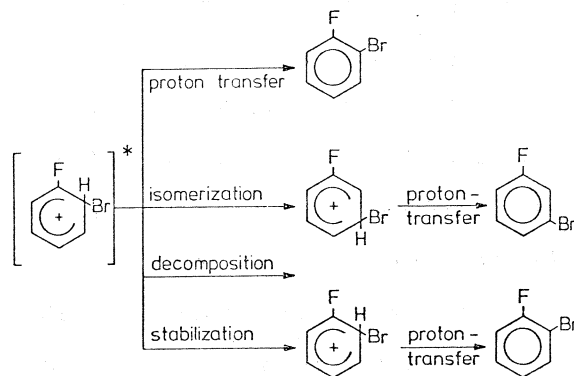
濃度依存性を示した。HBr 0.1mf 以上の濃度では配向性になんら変化が認められない、以後圧力およびKr 添加効果は全て HBr 0.1mf の条件で実験した結果である。第3, 4図にその結果を示した。第3図から明らかなように圧力が低くなるに従ってmeta の割合が大きくなり、一方 ortho, para の相対収率の変化は認められない。このことは complex ion 内で



第4図 Effect of Kr additive on the relative isomer distribution ($H^{80m} Br/C_6H_5F \doteq 0.1$).

の isomerization が起っていることを示している。また $[C_6H_5F^{80}Br]^+$ からの isomerization および stabilization が系に存在する C_6H_5F および HBr 濃度に依存し Kr が単に dilution の役割を果していると考えれば Kr 濃度増加とともに meta 位への isomerization が進行するものと考えられる。第4図から meta 位の値が Kr 濃度とともに増加している。Kr 添加系では有機収率そのものの変化はないことから生成物である C_6H_4BrF の一定収率内の各 isomer の収率変化として見なすことが出来る。

以上の実験結果から核異性体転移で生成する熱 $^{80}Br^+$ ion がまず C_6H_5X の ortho, para 位への付加を行ない、励起中間体 $[C_6H_5X-Br]^+$ を形成しこの complex ion 内における isomerization および



第5図 Complex ion $[C_6H_5F \cdots ^{80}Br]^+$ の reaction routes.

stabilization が個々の isomer ratio を決定する因子となっていることが判明した。第5図に complex ion $[\text{C}_6\text{H}_5\text{ }^{80}\text{Br F}]^+$ の考えられる reaction route を示した。isomerization の速度定数のおおよその値は $k \approx 10^8 \sim 10^9 \text{ sec}^{-1}$ であり、かつ complex ion からの H^+ -transfer は発熱反応で充分起りうる反応である。

今回は ^{80}mBr の実験結果についてのみ言及した。しかしこれまでアルキルハライド系において ^{82}mBr および ^{80}mBr 系の比較から明らかな同位体効果³⁾が存在し、生成する complex ion がさらに周囲の分子と反応して ion-cluster を形成することを明らかにした¹⁴⁾。本実験結果もさらに ^{82}mBr 系の結果と比較することによって生成する complex ion の関与する反応について新しい知見を得ることが出来るものと考えられる。

なお本研究を行うにあたり ^{80}mBr の製造にご協力いただいた東北大核理研マシングループの方々に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) M. Yagi and K. Kondo : Radiochem. Radioanal. Lett. **14** (1973) 123.
- 2) M. Yagi and K. Kondo : Radiochem. Radioanal. Lett. **20** (1975) 299.
- 3) K. Kondo, and M. Yagi : Bull. Chem. Soc. Japan **51** (1978) 1284.
- 4) K. Kondo, and M. Yagi : Bull. Chem. Soc. Japan **51** (1978) 372.
- 5) K. Kondo, and M. Yagi : Bull. Chem. Soc. Japan **51** (1978) in press.
- 6) 近藤, 八木 : 核理研研究報告 **11** (1978) 34.
- 7) 八木, 近藤 : 核理研研究報告 **3** (1970) 138.
- 8) F. Cacace and G. Stocklin : J. Am. Chem. Soc. **94** (1972) 2518.
- 9) E. J. Knust and G. Stocklin : presented at the 8th International Hot Atom Chemistry Symposium, Spa, 20-30 May 1975.
- 10) H. C. Brown : J. Am. Chem. Soc. **79** (1957) 1421 ; P. B. de la Mare : J. Chem. Soc. **36** (1956).
- 11) A. Sokołowska : Radiochimica Acta **10** (1968) 44.
- 12) K. Berei and G. Stocklin : Radiochimica Acta **15** (1971) 39.
- 13) G. Stöcklin and W. Tornau : Radiochimica Acta **9** (1968) 95.
- 14) M. Yagi and K. Kondo : Radiochem. Radioanal. Lett. **20** (1975) 299.

チオナリドを用いる鉛の不足当量溶媒抽出と 光量子放射化分析への適用

理学部化学, 教養部*

対馬幸一・加藤豊明*・鈴木信男

§ 1. 緒 言

チオナリドは、古くから重金属元素の重量分析用有機沈殿試薬として知られている¹⁻³⁾が、著者らは、先に、これを抽出試薬として用い、鉛のチオナリド錯体としての溶媒抽出を研究し、他元素との分離を検討した。そしてチオナリド抽出分離法を併用する生物体標準試料中の鉛の光量子放射化分析を行ない、ほぼ満足な定量結果を得て報告した⁴⁾が、この実験では、分離操作に伴う鉛の回収率をトレーサー法で別途に求めて補正した点が問題として残った。

本研究では、回収率補正の必要がなく操作の簡単な分析法である不足当量放射化分析法⁵⁻⁹⁾を鉛の分析に利用する目的から、鉛(II)-チオナリド系の不足当量溶媒抽出を²⁰³Pbトレーサーを用いて実験検討し、その結果をもとに生物体試料中の鉛を分析する分離スキームを組み立てて、実際に生物体標準試料中の鉛の定量に応用した。

§ 2. 実 験

2.1 試 薬

チオナリドは、市販品をエタノール溶液より再結晶したものをメチルイソブチルケトン(MIBK)に溶解して使用した。²⁰³Pbトレーサー溶液は、約200 mgのPbOを30~60 MeV γ 線ですべて約10時間照射した後、硝酸に溶解し調製した。その他の試薬類は市販特級品を用い、水は再蒸留して用いた。

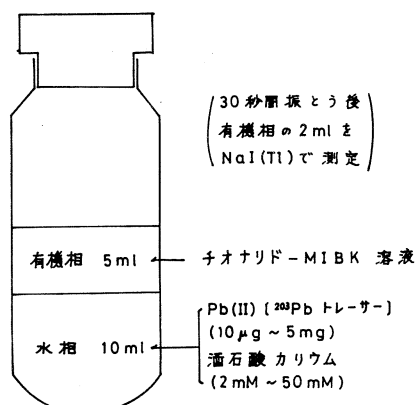
2.2 装 置

γ 線源は、東北大学原子核理学研究施設の電子ライナックを利用した。電子加速エネルギーを30~60 MeVとし、厚さ2 mmの白金板で制動放射に変換した。放射能測定は、井戸型NaI(Tl)検出器-シングルチャンネル γ 線計数装置と、68 cm³ Ge(Li)検出器-4096チャンネル波高分析装置を用いた。

2.3 方 法

不足当量抽出実験は、第1図の様な抽出管を用い、水相は²⁰³Pbトレーサーを含む鉛担体と

1 ~ 50 m mole の酒石酸カリウムを含むpH 9 ~ 10 の水溶液10mlとし、有機相は、鉛に対して当量以下のチオナリドを含むMIBK溶液 5 ml として30秒間振とうした。振とう後、両相を分離し有機相の 2 ml をポリエチレン試験管に移してシンチレーションカウンターで、1 ~ 5 分間放射能を測定して鉛の抽出量を調べた。



第1図 不足当量抽出実験の方法。

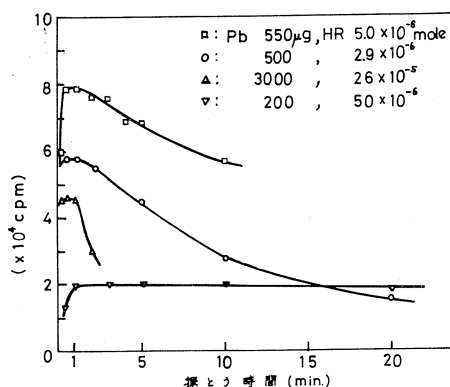
§ 3. 結果と考察

3.1 鉛-チオナリド系の不足当量溶媒抽出

不足当量抽出では鉛の抽出量が振とう時間、pH などの条件の若干の変動によっても変化せず一定である範囲を求める事が必要である。

3.1.1 振とう時間の影響

鉛の抽出量の振とう時間による変化を第2図に示した。抽出量は、有機相中の鉛の放射能強度によって表わした。鉛とチオナリドの濃度をいろいろに変化させ実験したが、いずれの場合にも、すみやかに約20秒で抽出量は一定となるが、プラトーな振とう時間領域は鉛とチオナリドの存在量によって変わり、チオナリドの相対濃度が低いほどその領域はせまく、振とう時間を長くすると抽出量は徐々に減少した。すなわ



第2図 振とう時間の影響。

ち、鉛(II)はチオナリド錯体として一たん有機相に抽出されるが時間の経過とともに水相へ振りもどされたことになる。この結果から、試薬の分解や、水相での鉛とチオナリドの1対1錯体の生成などが原因として考えられるが、これを明らかにするには抽出過程の詳しい研究が必要であろう。本実験では、抽出量のプラトーな振とう時間領域を求める事が目的であるから、更に詳しい実験は行わなかった。以後の実験では、振とう時間は30秒間とした。

3.1.2 pHの影響

pHと抽出量の関係を第3図に示した。チオナリド量が 2.9×10^{-6} mole の時、pH 8 ~ 10の

領域で抽出量はほぼ一定に得られたが、鉛の量およびチオナリド濃度をともにほぼ1/10に減らした実験では、プラトリーなpH領域は約1だけ高pH側に移動した。従って、鉛の抽出量がpHの若干の変動によってもあまり変化しないように、pH 9を選び、以後の実験を行った。

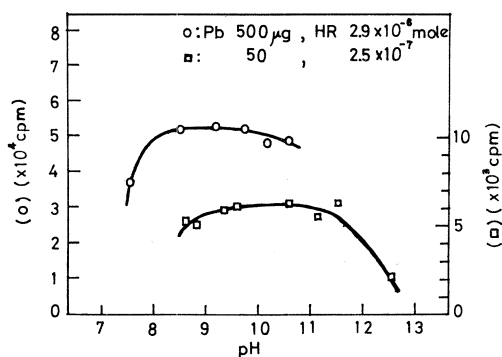
3.1.3 酒石酸カリウムの影響

第1表に、抽出量に及ぼす酒石酸カリウム濃度の影響を示した。チオナリドが 2.6×10^{-6} moleの時、酒石酸カリウムが存在しないと、放射能値が2617 cpmだが、1 m mole 共存すれば21469 cpmの値を示すようになり、約8倍の鉛が抽出されたことになる。酒石酸カリウムが共存しない場合には、水相に鉛の不溶性水酸化物が生成し、有機相には一部しか分配されなかったと考えられる。 5×10^{-6} moleの時、10~50 m moleの範囲で鉛の抽出量はほぼ一定だが、さらに濃度が高くなると抽出量は減少した。これは、

酒石酸鉛の生成反応が鉛-チオナリド錯体の生成に競合し、マスクング効果が現われたためと考えられる。鉛の抽出量が影響を受けない酒石酸カリウムの濃度は、本実験条件下では、少なくとも1~50 m moleの範囲であると言える。

3.1.4 チオナリド量と鉛抽出量の関係

第4図には、鉛担体量を一定にして、鉛過剰の条件下でチオナリド濃度を変えた時の、鉛抽出量とチオナリド量との関係を示した。鉛が500 μg の時、チオナリドが $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$ moleの範囲で、抽出量とチオナリド量の間には良好な比例関係が得られた。すなわち、鉛-チオナリド錯体の見かけの反応比は、チオナリド濃度によって変わらないことがわかる。また、鉛担体量が2.5 mgの時にも、チオナリドが $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5}$ moleの範囲で、同様に直線



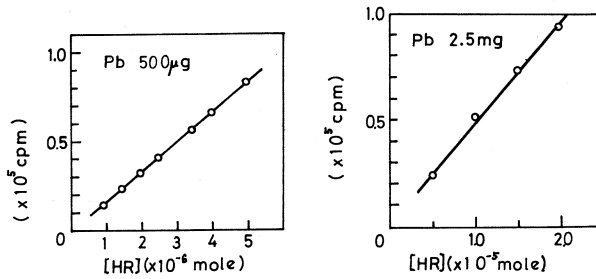
第3図 pHの影響。

第1表 酒石酸カリウムの影響。

[HR] 2.6×10^{-6} mole	[HR] 5.0×10^{-6} mole
濃度 (M)	濃度 (M)
cpm	cpm
0	0
0.001	0.01
0.003	0.02
0.005	0.03
0.01	0.04
	0.05
	0.1
	0.2
	0.5

Pb(II) 500 μg

2617	1317
21469	5554
21692	5619
21909	5626
22052	5424
	5380
	5297
	4708
	3394

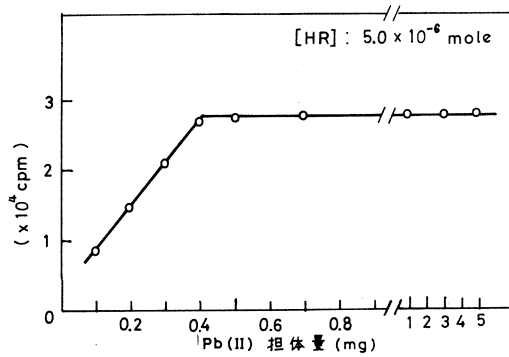


第4図 チオナリド量と鉛抽出量の関係。

関係が得られた。

3.1.5 鉛担体量と抽出量の関係

チオナリド濃度を一定にして、鉛担体量を変化させた場合の、担体量と抽出量の関係を第5図に示した。5 × 10⁻⁶ molのチオナリドを含むMIBK溶液を用いた時、鉛抽出量は、担体量が100 μgから410 μgまでは担体量の増加とともに増加したが、410 μgから5 mgの範囲では、担体量に依存せず一定だった。この410 μgという値は鉛2 × 10⁻⁶ mole



第5図 鉛抽出量と担体量の関係。

に相当し、従って、鉛(II)とチオナリドの見かけの反応比はこの関係からは1対2.5と求められた。

3.1.6 不足当量抽出の再現性

第2表に、鉛担体量だけを変化させて、他の条件、すなわち、振とう時間、pH、酒石酸カリウム濃度、チオナリド濃度は一定にして抽出実験を行った時の、鉛抽出量の再現性の結果を示した。2種類の実験で、各々の4回の実験結果の相対標準偏差は0.23%と0.54%であり、きわめて再現性の良い不足当量抽出が行えることが明らかとなった。以上の結果から、抽出条件を適切に設定すれば、鉛抽出量は、適当な鉛担体量の範囲で、その担体量によらず常に一定になり、不足当量法の適用が可能であることが明らかとなった。

第2表 不足当量抽出の再現性。

[HR] 2.5×10^{-7} mole pH 10.0		[HR] 5.0×10^{-6} mole pH 9.2	
Pb (II) μg	cpm	Pb (II) μg	cpm
20	7033	0.5	27749
30	7086	1.0	28015
40	7056	3.0	27849
50	7022	5.0	27401
平均	7049		27754
偏差	16.3		149.7
% 偏差	0.23		0.54

3.2 生物体標準試料中の鉛の分析

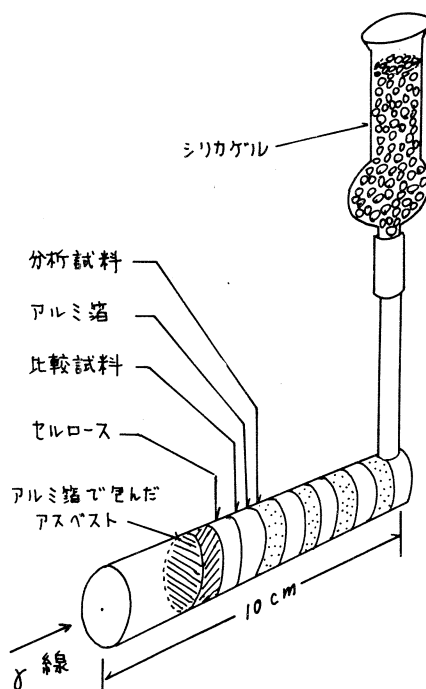
3.2.1 試料と照射

実試料としてNBSの生物体標準試料 Orchard Leaves を分析した。第6図に照射サンプルの配置を図解した。分析試料の両側に比較試料を配置し、内径13 mmの石英管に封入した。分析試料は、乾燥した約300 mgの Orchard Leavesを、コンプレッサーで直径13 mmのペレットに加圧成型したものであり、比較試料は約40 ppmの鉛を含む(PbOとして)乾燥セルローズ粉末500 mgを同様にペレットにしたものである。石英管の一端はシリカゲルをつめた筒を通じて開封とした。

照射は、核理研ライナックで最大エネルギー30 MeVの制動輻射で4時間行った。ライナックでのパルス繰り返し数は300 pps, パルス幅は3 μs , 平均電流は150 μA であった。

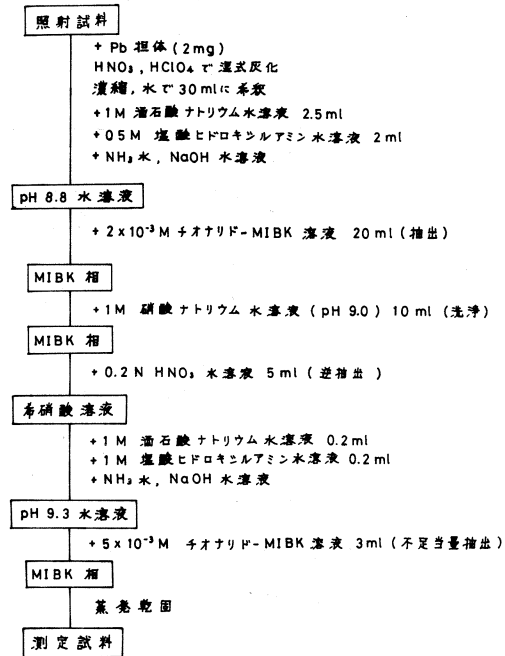
3.2.2 分離操作と測定

照射後の生物体および比較試料は約2時間冷却して、主として ^{11}C に起因する強い放射能が減衰するのを待ち、石英管から内容物を取り出



第6図 照射サンプルの図解。

し、第7図に示した分離スキームによって鉛を分離した。分析試料と比較試料の両方に2 mgの鉛担体を加え、硝酸、過塩素酸混酸で湿式灰化した。ほぼ蒸発乾固させたのち、水で希釈し、酒石酸ナトリウム水溶液と塩酸ヒドロキシルアミン水溶液を加え、アンモニア水でpHを8.8に調節した。一たん、過剰量のチオナリド-MIBK溶液で抽出し、MIBK相を硝酸ナトリウム水溶液で洗浄後、希硝酸溶液で逆抽出して鉛をあらかじめ共存物から分離した。この希硝酸溶液に、酒石酸ナトリウム水溶液と塩酸ヒドロキシルアミン水溶液を加え、pH 9.3に調節して不足当量のチオナリド-MIBK溶液で鉛を抽出した。このMIBK溶液を内径13 mmのガラスビンに移し、溶媒を蒸発乾固して測定試料とした。



第7図 鉛の不足当量分離スキーム

測定は、Ge(Li)半導体検出器と1024チャンネル波高分析器で行ない、 ^{203}Pb の279 keVのピーク面積を求めて、比較法で含有量を算出した。

3.2.3 定量結果

第3表に定量結果を示した。3回の分析の結果、分析値はNBSの公定値とほぼ一致し満足すべき結果が得られた。また、鉛の他核種からの分離は完全で、極めて選択性の高い分離が行なえることが確かめられた。本法の感度は、 ^{203}Pb の279 keVのピーク面積がバックグラウンドの 3σ に相当する鉛の量として定義すれば、本実験の最適条件で約 $0.5 \mu\text{g}$ という値になる。

不足当量法は、分離操作が容易で、回収率補正の必要がなく、正確な結果が得られるから優れた分析法となり、鉛の光量子放射化分析に適用すれば生物体試料に含まれる約 $0.5 \mu\text{g}$ までの鉛の分析に有効に利用できることが明らかとなった。

第3表 Orchard Leaves の定量結果(不足当量法)。

試料 No.	採取量 mg	放射能 cpm	鉛含有量 μg	平均 ppm
1	403.2	12.7	17.7	44
2	377.4	9.82	14.2	42 \pm 4
3	294.9	8.90	13.3	45
NBS 公定値				45 \pm 3

本研究にあたり、御助力を賜った東北大学原子核理学研究施設、八木益男助教授、近藤健次郎博士およびマシングループの方々に厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) R. Berg and W. Roebing: *Angew. Chem.* **48** (1935) 430.
- 2) F. J. Welcher: *Organic Analytical Reagents* (D. Van Nostrand, 1959) 5th ed., Vol. IV, p. 165.
- 3) R. A. Nadkarni and B. C. Halder: *Radiochem. Radioanal. Lett.* **11** (1972) 367.
- 4) 対馬幸一, 加藤豊明, 鈴木信男: 核理研研究報告 **9** (1977) 237.
- 5) J. Růžička and J. Starý: *Substoichiometry in Radiochemical Analysis* (Pergamon, Oxford, 1968).
- 6) K. Kudo and N. Suzuki: *J. Radioanal. Chem.* **1** (1974) 55.
- 7) N. Suzuki and K. Kudo: *Japan Analyst* **21** (1972) 532.
- 8) K. Kudo, T. Shigematsu and K. Kobayashi: *J. Radioanal. Chem.* **36** (1977) 65.
- 9) K. Kudo and N. Suzuki: *ibid.* **26** (1975) 327.

生物体標準試料の多元素光量子放射化分析

理学部化学

湯沢正幸・榎本和義・鈴木信男

§ 1. 諸 言

近年、生物科学や環境科学の分野では、生物体内外に存在する元素、特に微量金属元素の存在度、分布、状態、作用等について多大な関心が寄せられるようになってきた。多くの元素が果たす生物科学的役割の研究においてまず、生物体内外の元素の存在パターンを知ることが必要であり、その基礎研究として、共存する多くの元素を同時に正確に定量する方法を確立することが重要となる。

(r, n)や(r, p)反応などの光核反応を利用する光量子放射化分析では、中性子放射化の場合と比べ、特定の元素が非常に強く放射化されて他のガンマ線光電ピークを隠すという難点を比較的避けることができるうえ、生成する残留核の性質から、(n, r)反応とは異なる特異性と選択性があり、¹⁾ 定量可能元素にはMg, Ni, Pbなども含まれ、また線束の不均一性や自己遮へい等の問題も少なく、10数種の元素の非破壊同時定量が可能である。すでにこの方法により、地球化学的試料^{2),3)}、生体試料^{4),5)}、および環境試料⁶⁾の多元素分析が報告されているが、本研究では、非破壊光量子放射化分析を動植物試料の多元素同時定量に応用し、実際分析における本法の定量感度、精度、妨害等の問題を考察し、得られた定量結果をNBS公定値や他の文献値あるいは筆者による原子吸光光度法または蛍光光度法での定量結果と比較することにより、本法の信頼性について検討した。

§ 2. 実 験

2.1 分析試料と比較標準試料

植物試料として、NBS-SRM-1570 Spinach (ホウレンソウ)と国産共通試料である笹の葉およびPepper Bush (リョウブ)の3種類を選んだ。これらはいずれも粉末試料である。動物試料としては、Shark Powder (サメ筋肉組織の粉末試料)とShark Paste (サメ肉すり身をカマボコ状に加工した試料⁷⁾)およびNBS-SRM-1566 Oyster Tissue (カキの粉末試料)を選んで分析した。

Spinaeh の最初の 2 回の定量では、比較標準試料として、信頼し得る保証値が数多くの元素に対して与えられている植物体標準試料 NBS-SRM-1571 Orchard Leaves⁸⁾ を用いた。以後、定量には、10 数種の定量目的元素の酸化物または塩の一定量をセルロース粉末と均一に混合し、実試料の元素組成に近似させた合成標準試料を調製して用いた(第 1 表)。これらの

第 1 表 Concentration of elements in synthetic standard.

Concentration	Element
4 %	Ca, K
1 %	Mg, Cl
0.5 %	Na
5 0 0 ppm	Fe
2 0 0 ppm	Mn, Sr, Zn, Ni, Br
2 0 ppm	As, I, Pb, Sb, Zr, Rb

粉末試料はそれぞれ所定の乾燥法に従い、オープンまたはシリカゲル入りデシケータで乾燥し、Shark Paste は 70 % 近くの水分を含むため、メノウ乳バチですりつぶし、凍結乾燥後、オープンで 90 °C, 24 時間乾燥した。それぞれの乾燥条件で、各試料は恒量に達していることを確かめた。

乾燥後、分析試料の 1 g および比較標準試料の 0.5 ~ 1 g を直径 13 mm のペレットに加圧成型した。これらのペレット状試料はアルミニウム箔ではさみ、分析試料の前後に比較標準試料を並べて石英管に封じ込み、照射した。

2.2 照射条件

東北大学理学部電子ライナックの I 系加速で得られる 30 MeV 加速電子を 2 mm の白金板で制動輻射に変換させ、白金コンバータ後方 10 ~ 23 cm に試料を置き、水冷下 5 ~ 6 時間照射した。照射線量は約 $10^6 \text{ R} \cdot \text{min}^{-1}$ であった。加速エネルギーは、これまで当研究室で行なった核反応収率の検討から⁹⁻¹¹⁾、定量目的核種が充分生成し、かつ妨害副反応の生成をおさえる目的で 30 MeV とした。

2.3 γ 線測定

Canberra 68 cm³ Ge(Li) 半導体検出器と東芝 Model USC-1 波高分析器あるいは Ortec 36 cm³ Ge(Li) 半導体検出器と Canberra Model 8100 波高分析器により、照射試料のガンマ線スペクトルを測定した。本実験で定量に利用した核種とその核的性質を第 2 表に

第2表 Nuclides and gamma-rays used for determination.

Element	Process	Product nuclide	Half-life	Gamma-ray used (keV)
As	(<i>r</i> , <i>n</i>)	⁷⁴ As	17.9 d	596
Br	(<i>r</i> , 2 <i>n</i>)	⁷⁷ Br	57 h	521
Ca	(<i>r</i> , <i>p</i>)	⁴³ K	22.4 h	374, 617
	(<i>r</i> , <i>n</i>)	⁴⁷ Ca	4.53 d	1298
Cl	(<i>r</i> , <i>n</i>)	^{34m} Cl	32.0 m	2130
Cr	(<i>r</i> , <i>n</i>)	⁵¹ Cr	27.8 d	319
Fe	(<i>r</i> , <i>p</i>)	⁵⁶ Mn	2.576 h	847
I	(<i>r</i> , <i>n</i>)	¹²⁶ I	13 d	386
K	(<i>r</i> , <i>n</i>)	³⁸ K	7.71 m	2170
Mg	(<i>r</i> , <i>p</i>)	²⁴ Na	15.0 h	1368
Mn	(<i>r</i> , <i>n</i>)	⁵⁴ Mn	303 d	835
Na	(<i>r</i> , <i>n</i>)	²² Na	2.60 y	1275
Ni	(<i>r</i> , <i>n</i>)	⁵⁷ Ni	36.0 h	1378
Rb	(<i>r</i> , <i>n</i>)	⁸⁴ Rb	33.0 d	881
Sr	(<i>r</i> , <i>n</i>)	^{87m} Sr	2.83 h	388
Zn	(<i>r</i> , <i>p</i>)	⁶⁷ Cu	59 h	185
Zr	(<i>r</i> , <i>n</i>)	⁸⁹ Zr	78.4 h	910

示す。試料の放射能強度により、試料-検出器間の距離は20 cmから2 mmまで適時変化させて測定した。

2.4 原子吸光光度法，炎光光度法による定量

放射化分析法での定量結果と比較するために、主に数種類のアルカリ金属およびアルカリ土類金属に対し、原子吸光光度法あるいは炎光光度法でも定量を行なった。

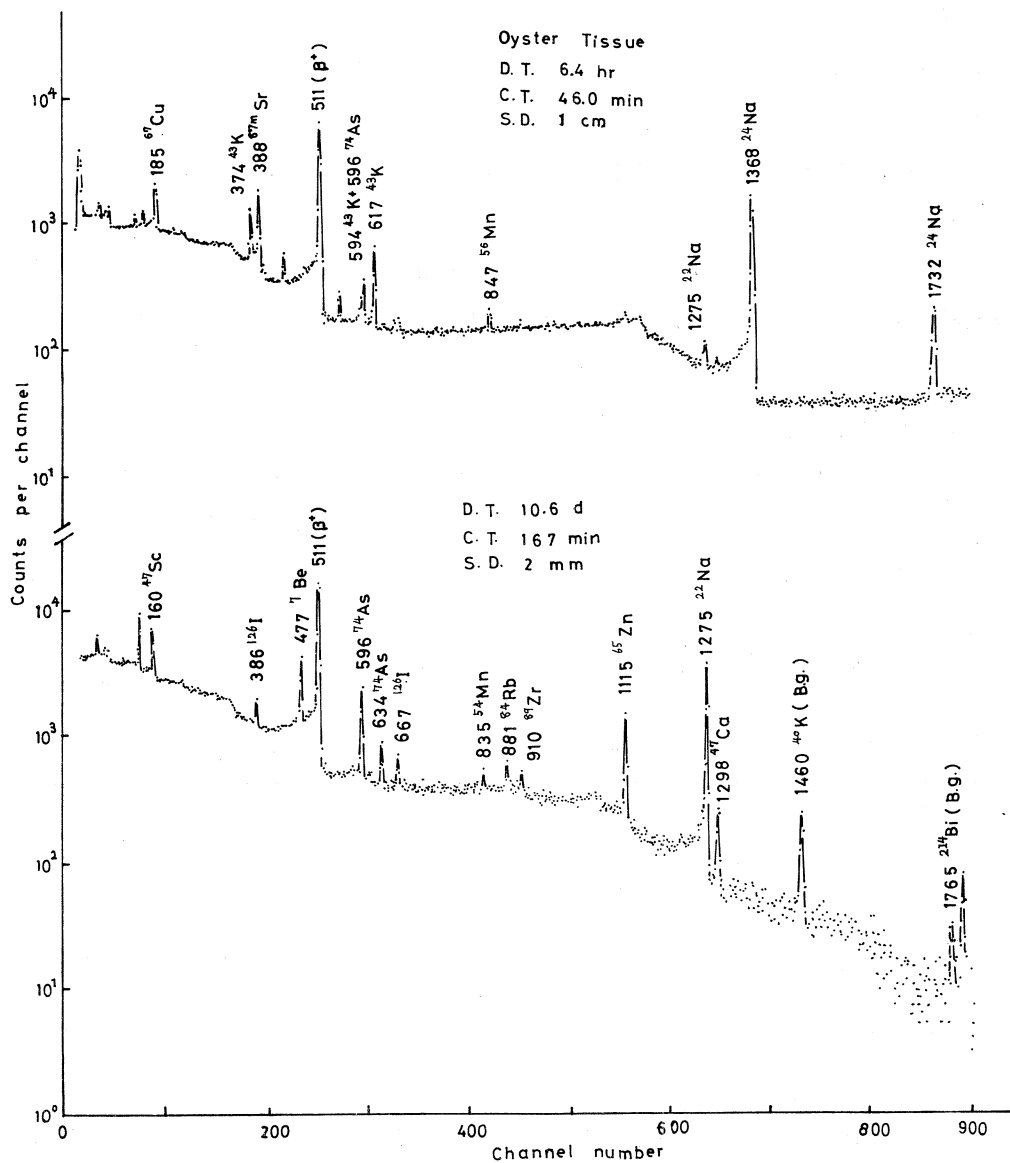
Spinachでは乾式灰化による処理を行なった。試料を白金るつばに入れ、電気炉で500°C、3時間灰化後、塩酸に加熱溶解した。笹およびサメ試料では硝酸・過塩素酸による湿式灰化を行なった。定量には主に検量線法を採用した。

使用した装置は、日立207原子吸光分光分析装置あるいは日本 Jarrell ash AA1-ST原子吸光炎光分光分析装置であり、フレームは空気-アセチレンを使用した。

§ 3. 結果と考察

3.1 γ 線の観測

照射終了後1時間程度までは、特に試料中のマトリックス元素である炭素から生成された ^{11}C (半減期 20分)のため、511 keV 陽電子消滅放射線が非常に強く、この時間では、 ^{38}K や $^{34\text{m}}\text{Cl}$ のような2 MeV 以上の γ 線を放射する短寿命核種だけが観測された。その後数時間



第1図 Gamma-ray spectra of NBS - Oyster.

は ^{56}Mn , $^{87\text{m}}\text{Sr}$ 等の数時間の半減期を有する核種の SN 比が高まり, そのあとはより半減期の長い核種のピークが顕著になってくる。そのあいだの試料の放射能の減衰に従って, 試料-検出器間距離を狭げ, 測定時間も徐々に長くしていった。それぞれの定量目的核種の測定は, SN 比の最も高くなる最適減衰時間で行なった。また, 異なる核種による γ 線光電ピークの重なりは, 定量目的核種と妨害核種の半減期の差を利用し, 減衰時間を変えて測定することにより, 解決した。

第1図では, 例として Oyster Tissue の照射終了後6時間のガンマ線スペクトルと照射終了後11日めのものとを比較してある。

3.2 精度, 正確さに影響を与える因子について

放射化分析による定量値の信頼性に関わるものとして, 粉末状試料自体の均一性からスペクトルデータ解析に至る操作の全段階で様々な要因が存在する。しかし本法では, 同一試料中に多元素が共存するため特に(1)妨害副反応の影響が重要な問題であり, また(2)合成標準試料がどの程度均一であるかを確かめる必要がある。

3.2.1 妨害副反応

光量子放射化の際, 定量に利用する核種と同一の核種が試料に共存する他の元素からも生成して妨害となる。例えば, $^{55}\text{Mn}(\gamma, n)$ ^{54}Mn 反応を利用して Mn を定量する際には共存する Fe から $^{56}\text{Fe}(\gamma, pn)$ ^{54}Mn 反応, $^{57}\text{Fe}(\gamma, p)$ ^{56}Mn 反応を利用して Fe を定量する際には共存する Mn から $^{55}\text{Mn}(n, \gamma)$ ^{56}Mn 反応が同時に起こり, 相互妨害となる。

第3表に示すように, Orchard Leaves 中の Na の定量, Pepper Bush 中の Na および

第3表 Magnitude of interference in photon activation analysis.

Element to be detnd. Competing reaction	Na $^{24}\text{Mg}(\gamma, pn)^{22}\text{Na}$	K $^{40}\text{Ca}(\gamma, pn)^{38}\text{K}$	Mn $^{56}\text{Fe}(\gamma, pn)^{54}\text{Mn}$	Fe $^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$
Spinach	0.78 %	6.6 %	2.2 %	11.5 %
Sasa	19.5	14.1	1.1	20.8
Pepper Bush	30.7		0.5	37.3
Oyster	0.26		7.3	3.6
Shark Powder	0.45			
Shark Paste	0.023			
Orchard Leaves	49.5	12.6	2.7	9.8
Syn. standard	2.6	17.0	2.1	12.4

$$\frac{\text{The activity induced by competing reaction}}{\text{Total activity of the nuclide for measurement}} \times 100$$

Fe の定量に際しては、それらの試料の元素組成のため、30%以上もの妨害副反応の影響が見積もられた。定量においては、加藤らによって報告されている、同量の測定核種を生ずる妨害元素と目的元素の重量比⁹⁾を用いて補正した。また、Spinach の最初の2回の分析の際は、鉄フォイルモニターを試料と同時に照射し、Fe から生成される ^{56}Mn および ^{54}Mn の放射能を測定することにより、Fe -Mn 相互妨害反応の補正を行なった。さらに、分析試料と標準試料の元素組成比を類似させることにより、両試料の妨害副反応の影響を相対的に一致させ、定量の正確さを向上させた。

3.2.2 合成標準試料の均一性

各合成標準試料のあいだの元素の均一性を予備検討した結果を第4表に示す。4つの合成試料の元素組成は第1表に示した通りであり、1個の重量は0.5gである。これらの試料を同時に照射して、照射終了時におけるCa から生成した ^{43}K の計数率に対する $^{87\text{m}}\text{Sr}$ 、 ^{24}Na 、 ^{74}As 、 ^{22}Na および ^{54}Mn の計数率との比を求めた。これらの比は、0.5%以上の濃度の元素では、 $\pm 2\%$ の変動内で合成試料によらず一定であり、200 ppm 以下の濃度の元素では、ほぼ $\pm 5\%$ 以内で一定である。計数に基づく統計誤差を考慮すれば、パーセントからppmの濃度範囲における元素の均一性はほぼ満足できる。

以上の検討を行なった結果、合成標準試料が実際分析に適用できることが明らかになった。

第4表 Relative production rate in synthetic standard

	$^{87\text{m}}\text{Sr}/^{43}\text{K}$	$^{24}\text{Na}/^{43}\text{K}^{\text{a}}$	$^{74}\text{As}/^{43}\text{K}^{\text{b}}$	$^{22}\text{Na}/^{43}\text{K}^{\text{b}}$	$^{54}\text{Mn}/^{43}\text{K}^{\text{b}}$
1	2.210 ± 0.013	7.304 ± 0.011	3.997 ± 0.126	3.059 ± 0.064	2.396 ± 0.071
2	2.203 ± 0.012	7.113 ± 0.109	4.206 ± 0.116	3.165 ± 0.059	2.456 ± 0.067
3	2.166 ± 0.012	7.215 ± 0.110	4.140 ± 0.116	3.137 ± 0.056	2.368 ± 0.062
4	2.148 ± 0.011	7.326 ± 0.103	3.968 ± 0.090	3.080 ± 0.046	2.233 ± 0.052

a $\times 10$

b $\times 10^3$

3.3 NBS-SRM-1570 Spinach の定量結果と本法の信頼性

先ずSpinach に関して定量分析を4回試みた。分析された10種類の元素の定量結果を第5表に示す。

最初の2回の分析は、NBS-SRM-1571 Orchard Leaves を比較標準とした。しかしこの場合、Orchard Leaves 中のNaの量がMgに比べて極めて少なく(Mg 0.62%, Na

82 ppm), Na を定量する際, Mg からの妨害が 49.5% (第 3 表) にも達してしまい, Na の定量は困難であった。また Cl の定量値がばらついたが, この原因として, Orchard Leaves は植物組織の中でも特にハロゲン元素が少なく⁵⁾, Cl に関して標準試料の元素濃度は分析試料の約 100 分の 1 にすぎなかったことが考えられる。

第 5 表 Multielement analysis of NBS-SRM-1570 Spinach.

Element	This work				Average	AAS*	Literature	
							NBS	R. A. Nadkarni
K, %	5.8	5.1	2.5	2.5	4.0 ± 1.7	3.46	3.56 ± 0.03	3.43 ± 0.03
Na, %			1.55	1.52	1.54	1.28		1.31 ± 0.07
Ca, %	1.46	1.37	1.34	1.37	1.39 ± 0.05	1.32	1.35 ± 0.03	1.49 ± 0.1
Mg, %	0.97	0.94	0.92	0.90	0.93 ± 0.03	0.82	0.93 ± 0.03	0.90 ± 0.06
Cl, %	0.76	0.53	0.71	0.67	0.67 ± 0.10			0.65 ± 0.03
Fe, ppm	449	543	448	422	466 ± 53		550 ± 20	566 ± 18
Mn, ppm	181	153	171	176	170 ± 12	164	165 ± 6	161 ± 6
Sr, ppm	79	75	87	79	80 ± 9	83	87 ± 2	
Zn, ppm	57	44	64	65	58 ± 10		50 ± 2	50 ± 1
Rb, ppm	15	13			14		12.1 ± 0.2	11.6 ± 0.3

* Determined by atomic absorption spectrometry

よって以後の放射化分析では, 被検試料にある程度近似した元素組成をもち, 均一性が確認された合成試料を標準とした。

Spinach の 4 回の分析結果の再現性を検討した結果, K, Cl, Zn を除いて相対標準偏差は 11.4 % 以内に収まった。特に Ca, Mg の相対標準偏差は 3.6 % 以内であり, 再現性は良好であった。また, NBS 公定値が存在する場合, その値を真の値とみなし, 定量結果と比較して, 本実験の正確さを議論できる。NBS 公定値が与えられている 8 元素で, 公定値からの相対偏差は 15.7 % 以内であった。特に Ca, Mg および Mn では 3 % 以内で NBS 公定値と一致した。第 5 表中に, 原子吸光法による 6 個の元素の定量結果をも示した。ここで得られた Ca, Mn および Sr の定量結果は, 放射化分析法での定量値および NBS 公定値とよく一致した。

Spinach に関して定量した 10 元素の定量下限を第 6 表に示した。この定量下限は, 1 g の被検試料に対して, 全エネルギーピークカウント数とそのピーク領域のバックグラウンドの標準偏差の 3 倍を与える場合の元素量と定義した。これらの定量下限は, 30 MeV 制動放射線 (10^6 R · min⁻¹) で 6.25 時間照射し利用核種の半減期によってそれぞれ最適減衰時間をおき,

第6表 Detection limits of some elements of Spinach.

Element	Detection limit*, μg
Ca	84 (^{43}K 374 keV)
	120 (^{43}K 617 keV)
	410 (^{47}Ca 1298 keV)
Cl	420
Fe	80
K	9000
Mg	28
Mn	7.8
Na	230
Rb	1.8
Sr	0.4
Zn	13

* $3\sqrt{BG}$. at suitable decay time for measurement. Sample weight : 1g,
Irradiation: for 6hrs with 30MeV bremsstrahlung ($10^6 \text{ R}\cdot\text{min}^{-1}$),
Detector : 68cm³ Ge(Li): Canberra Model 7200 - 7600 - 1423.

Canberra 68cm³ Ge(Li) 検出器と東芝Model USC-1 波高分析器で γ 線の測定を行なったという実験条件下の値である。

Kの定量下限が特に大きいのは、照射直後短時間の測定を行なわなければならなかったこと、照射時間が長時間であり、他の短寿命核種の生成をおさえきれず、SN比が小さかったことが理由である。

本法の感度は、ここで定量した元素を含み生物体中に存在する10数種の元素の分析に充分であることがわかったので、他の試料についても分析した。

3.4 他の植物試料の分析

第7表に Pepper Bush 中の9元素および Sasa 中の11元素について定量結果を示した。

Pepper Bush の繰り返し定量を行なった元素の中では、相対標準偏差 8.3%のAsを除き、すべて5%以内で再現性が良い。しかし、As および Zr の定量では、計数に伴う統計誤差が20%以上あった。また、標準試料中のNi含有量が多い場合、Mgの定量に利用する ^{24}Na の 1368 keV γ 線光電ピークが、 ^{57}Ni による妨害を受け、正確な定量が妨げられた。

笹の葉の定量値の再現性については、Ni(13.3%)、Zn(8.8%)、Cl(6.3%)を除き、すべて5%以内で一致している。また、CaとSrの定量結果は精度が3%以内と非常に良く、

第7表 Multielement analysis of standard reference materials.

Element	Pepper Bush		Sasa 77 - I	
	This work ^a	Literature ^b	This work ^a	Literature ^e
As, ppm	2.4±0.2 (3)	2.44		
Ca, %	1.40±0.02 (3)	1.36, 1.45	0.278±0.008 (4)	0.278±0.021
Cl, %			0.16±0.01 (4)	
Cr, ppm			16±0 (2)	15, 17
Mg	0.38%	0.409%	900±27ppm (4)	1240±610ppm
Mn, %	0.219±0.01 (3)	0.177~0.26	350±8 (4)	335±13
Na, ppm	114±4 (2)	110	49±7 (3)	42, 73, 79, 165
Ni, ppm			15±2 (4)	
Rb, ppm	92±2 (2)		8.6±0.2 (2)	
Sr, ppm	37.4±0.9 (3)	34.2	7.8±0.2 (4)	
Zn, ppm	376±9 (3)	328~430	34±3 (4)	29.5±2.4
Zr, ppm	0.8±0.0 (2)		1.0±0.1 (2)	

^a Figures in parenthesis are the number of determination performed. Error limits are standard deviations for three or more times of analysis and mean deviations for duplicate analyses.

^b K. Okamoto, Y. Yamamoto, K. Kudo *et al.* (1977).

^c Atomic absorption spectrometry.

^d Flame emission spectrometry.

^e T. Kiba *et al.* (1978).

かつ文献値とも良い一致をしている。

一方Feを定量する場合、(n, r)反応のように中性子が関与する妨害副反応が起こるが、この反応の起こりやすさは試料および照射条件に大きく依存するという困難を伴い、かつ第3表に示すように大きな妨害副反応の影響があると見積もられたため、両試料についてFeの定量はしなかった。

3.5 動物試料の分析

第8表中にOyster Tissueの12元素に関する2回の定量結果の平均値および平均偏差を示した。これらの相対平均偏差は定量したすべての元素で5%以内であった。

サメ試料中の7元素の定量結果も同表に示した。Shark Powderに関して3回定量を行った元素のうち、Srを除いて相対標準偏差は7%以内であった。サメ試料中のSrは極めて含有量が少なく、そのためSN比が0.05と悪く、また計数誤差も20%近くあったため定量値がばらついた。Shark Pasteについては、1回の分析結果である。これらの値だけは、湿重量ベースの濃度である。

Oyster Tissueおよびサメ試料のどちらにも、一般に有害とされているAsが多いことは注目される。またカキは、海水中から多種の金属元素を取り込み、特にアルカリ性ホフフターゼと結合してZnを濃縮していることが知られており、定量結果はこのことを反映しているといえる。

§ 4. 結 語

本研究で非破壊光量子放射化分析を6種の動植物試料の元素分析に適用した結果、乾燥重量で約1gの試料があれば、おおよそ10種内外の生物学的にも環境科学的にも興味のある元素をほぼ±10%以内で精度良く、かつ正確に定量できた。

多元素合成標準の元素組成を被検試料の元素組成に近似させた場合、定量値に及ぼす妨害副反応の影響も小さくなり、定量結果の正確さや本法の精度を向上することができる。

また、Kの定量に利用した³⁸Kのような短寿命核種を測定する場合には、短寿命照射で気送管を用いるなど照射、測定条件を工夫することにより、さらに精度を向上させることが可能であろう。

本法を以後様々な種類の生物体試料およびそれらと関連する環境試料の分析に拡張することにより、生態系における多くの元素の分布、循環について考察できる手がかりを得られるであろう。

第8表 Multielement analysis of standard reference materials.

Element	NBS-Oyster Tissue		Shark Powder		Shark Paste	
	This work ^a	Literature ^b	This work ^c	AAS ^d	This work	Literature ^e
As, ppm	13.7±0.1	13, 13.76±0.42	72.9±0.5 (3)		154	
Br, ppm	43±3					
Ca	0.130±0.001%	0.14~0.15%	242±16 ppm (3)	196 ppm	55 ppm	59 ppm
Cl, %	0.98±0.02		0.45±0.02 (3)		1.94	
Fe, ppm	180±8	191±5, 199±13				
I, ppm	3.6±1					
Mg			0.116% (1)	0.097%		0.115%
Mn, ppm	19±1					
Na, %	0.47±0.01		0.33±0.01 (3)		1.37	1.37
Rb, ppm	5.3±0.2	4.453±0.051				
Sr, ppm	10.5±0.0	10.6±0.3	0.54±0.17 (3)		0.27	
Zn, ppm	88.3±9	79.3~88.7	2.2±4 (2)		6.4	3.1
Zr, ppm	4.6±0.1					

^a Average of duplicate analyses. Error limits are mean deviations.

^b Tentative values given by NBS.

^c Figures in parenthesis are the number of determination performed.

^d Atomic absorption spectrometry.

^e Y. Dokiya *et al.* (1977)

^f K. Kudo *et al.* (1977)

本研究にあたり御助力を賜った東北大学原子核理学研究施設の八木益男助教授，近藤健次郎博士およびマシングループの方々に厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) A. Chattopadhyay : J. Radioanal. Chem. **37** (1977) 785.
- 2) A. Chattopadhyay : and R. E. Jervis : Anal. Chem. **46** (1974) 1630.
- 3) T. Kato , N. Sato and N. Suzuki : Bull. Chem. Soc. Japan **50** (1977)1930.
- 4) T. Kato, N. Sato and N. Suzuki : Anal. Chim. Acta **81** (1976) 337.
- 5) N. Sato, T. Kato and N. Suzuki : J. Radioanal. Chem. **36** (1977)221
- 6) T. Kato, N. Sato and N. Suzuki : Talanta **23** (1976) 517.
- 7) Y. Dokiya *et al.* : Anal. Chem. **50** (1978) 533.
- 8) P. D. LaFleur : J. Radioanal. Chem. **19** (1974) 227.
- 9) T. Kato, K. Masumoto , N. Sato and N. Suzuki : J. Radioanal. Chem. **32** (1976) 51.
- 10) 加藤豊明, 榎本和義, 鈴木信男 : 核理研研究報告 **9** (1976) 277.
- 11) 加藤豊明 : 核理研研究報告 **5** (1972) 133.

γ - γ 同時計数法を併用する地球化学的試料中のニッケルの選択的光量子放射化分析

理学部化学 榎本和義・鈴木信男

§ 1. 序 論

近年、放射線測定機器の発達はめざましく、放射化分析法は生物・地球・環境科学などの諸分野において広く利用されるに至っている。しかしながら、天然物を分析対象とする際には多量に共存する元素や核反応断面積の大きい元素に起因する強い放射能の生成が避け難く、定量すべき微量諸元素の検出が困難になったり、最適のS/N比を得るために長期の冷却期間を必要としたりする。放射化分析法において非破壊分析が可能であるという点は他の分析法に比べ重要な特徴のひとつといえる。機器的手段により γ 線光電ピークの重なりや高いコンプトンバックグラウンドに光電ピークがかくれるという問題を解決し、特定の核種の γ 線のみを選択的に検出する方法を研究することは意義がある。従来この目的には γ - γ 同時計数法¹⁻³⁾やコンプトン消去法^{4,5)}などの同時または非同時計数技術を利用する試みがある。アンチコンプトンスペクトロメーターでの測定は単一 γ 線放出核種、たとえば⁵¹Cr, ⁵⁴Mnおよび¹³⁷Csのような核種以外では定量法として問題があり、定性分析・微量放射性核種の確認に適している。同時計数法は計数効率が低下するのが難点であるが選択性を著しく向上できる。

ところで、制動放射線を利用する光量子放射化分析法は主に光中性子放出反応により生成する放射性残留核を定量に利用するものであり、残留核は中性子過少核となるために β^+ またはEC壊変するものが多いという特徴がある。地球化学的試料の放射化分析では²⁵Mg(γ , p)²⁴Na反応で生成する²⁴Naをはじめ、カルシウムやチタンから生成する⁴⁷Ca, ⁴³Kおよび^{48,46}Scなどがマトリックス放射能となる。幸いこれらの核種は β^- 壊変するものであるため陽電子消滅放射線との同時計数スペクトルを得ることにより⁵⁷Niのような β^+ 壊変核種のみを選択的に測定し、 β^+ 壊変核種を生成する元素を定量することが可能になると考えられる。そこで本研究では光量子放射化と γ - γ 同時計数法を併用する選択的定量法を開発する試みとして、消滅放射線をゲートにとり γ - γ 同時計数法を検討した。感度の向上のためゲート側の検出器はNaI(Tl)シンチレーション検出器を用いた。また、高いコンプトン上にある光電ピークとの同時計数を選択的に行なうため2入力同時計数法を採用した。光量子放射化分析への応用のための基礎検討として、ナトリウム・スカンジウム・コバルト・ニッケル・ヒ素およびルビ

ジウムについて本法の感度を求め、定量性を調べた。つぎに実試料として珪酸塩標準岩石および日本海海底土を選び本法で定量可能な特徴的元素であるニッケルの含有量を求めた。

§ 2. 実 験

2.1 試 料

各元素のターゲット物質として用いたものは高純度の Na_2CO_3 、 Sc_2O_3 、 NiO 、 As_2O_3 および RbCl であり、これらはそれぞれ一定量をアルミニウムはくはく直径6 mm、厚さ1.5 mmのディスク状に成型した。これら試料の両側に線量モニターとして銅はく(6 mm ϕ \times 0.1 mm)を接着し石英管に封入した。

標準岩石は米国地質調査所のAGV-1, BCR-1およびPCC-1, 海底土は日本海(山陰沖)で採取された海底表層土およびロックコアラで採取されたものを用いた。第1表に採取位置を示した。試料は

第1表 Japan Sea sediments analysed.

風乾後、メノウ乳鉢で細粉とした後シリカゲルデシケータ一中に保存し一定重量としたものを用いた。比較標準試料は地質調査所より配布されたJB-1を用いた。JB-1は元素組成に関するデータが収集されており珪酸塩マトリックスの分析のための比較標準試料として適している。定量および感度の算出に利用した元素濃度は安藤等⁶⁾によって収集された値を採用した。これら試料および比較標準試料は300~400 mgの一定量をアルミニウムはくで包み直径9 mm厚さ4 mmのディスク状に成型したうえ、試料・

Sample	Sampling site	Lat. Long.	Depth (m)
RC 3	34° 29.3'N 130° 56.7'E		91
RC 4	34° 50.1'N 130° 37.0'E		126
RC 5	34° 52.2'N 131° 22.5'E		94
RC 6	35° 06.1'N 131° 12.1'E		118
RC 7	35° 30.9'N 131° 08.8'E		139
D 219	35° 31.0'N ~ 35° 30.8'N 131° 21.4'E ~ 131° 07.0'E		152 ~ 150
D 220	35° 31.0'N ~ 35° 30.8'N 131° 15.4'E ~ 131° 15.3'E		106 ~ 107
D 221	35° 57.7'N 131° 27.6'E ~ 131° 27.8'E		890 ~ 820

RC : sampled by rock corer

D : sampled by chainbag type and cylinder type dredges

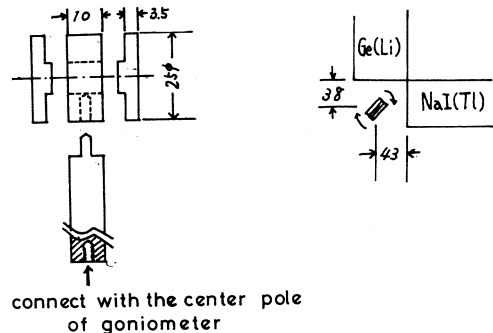
比較試料を交互に並べて内径 9 mm の石英管に封入した。

2.2 照 射

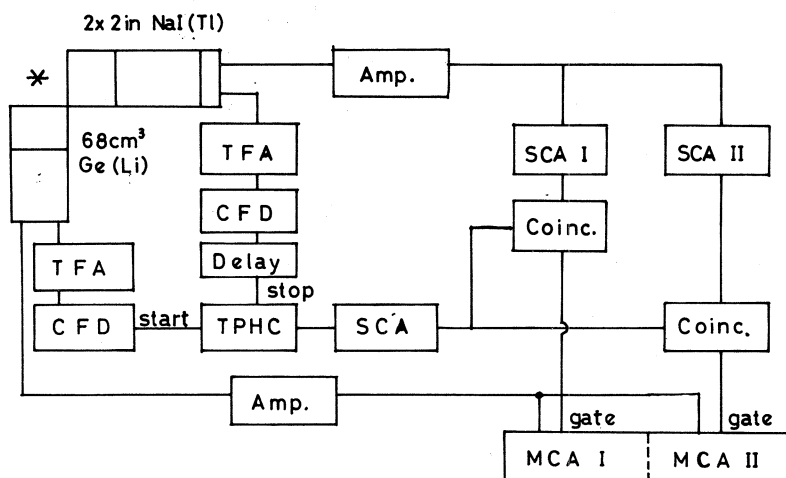
東北大学 300 MeV 電子ライナックを利用した。30 MeV に加速した電子ビーム（パルス幅 3 μ sec，繰り返し数 300 pps）を水冷式試料ホルダー内の厚さ 2 mm の白金板で制動放射に変換し，その直後に配置した試料を照射した。制動放射線量は白金コンバーター直後で照射の都度銅モニターにより $^{65}\text{Cu}(\gamma, n)^{64}\text{Cu}$ 反応の生成量から求めた。線量は $0.5 \sim 1.0 \times 10^7$ R/min ($2 \sim 3 \times 10^{13}$ 当量光子/cm²·sec) であった。^{7,8)} 試料は照射後約 1 日の冷却期間をおいてから内容物を取り出しアルミニウムはくで再包装し測定試料とした。

2.3 測 定

検出器は 2 × 2 in NaI(Tl) シンチレーション検出器および 68 cm³ Ge(Li) 半導体検出器を用いた。測定試料および検出器の配置を第 1 図に示した。試料は第 1 図のようなルサイト製試料セルに入れゴニオメーターの中心にとりつけ，測定中回転させた。検出器は互いに直角に配置した。海底土試料の分析の際には Ge(Li) 検出器との距離は 20 mm とした。東芝社製 USC-1 4096 チャンネル波高分析器を使い 2 入力測定した。装置は第 2 図に示した。時間分解能は 12.4 nsec であり，SCA により 25 ns 以内の同時現象を波高選別した。ランダムコインシデンス計数率は JB-1 の場合，コインシデンス計数率の約 1% であった。NaI(Tl) 検出器からのパルスは増幅後 2 台の SCA により Window I は 511 ± 30 keV，II は 700 ± 30 keV に設定した。



第 1 図 Sample cell and sample-detector arrangement.



第2図 Electronic block diagram of coincidence spectrometry.
 TFA: Timing filter amplifier, CFD: Constant fraction discriminator,
 TPHC: Time to pulse height converter, SCA: Timing single channel
 analyser, Amp: Research amplifier, Coinc: Universal coincidence,
 MCA: Multichannel analyser.

§ 3. 結果および考察

光核反応で生成する放射性核種のうち β^+ 壊変するものは短寿命のものが多い。本研究では同時計数測定が容易な比較的長寿命の核種として ^{22}Na , ^{44}Sc , ^{58}Co , ^{57}Ni , ^{74}As および ^{84}Rb について検討した。それぞれの核データを第2表に示す。右欄に示したようにニッケル

第2表 Data of nuclides to be determined and overlapping γ -rays.

Element	Reaction	$T_{1/2}$	Decay mode (%)	β^+_{max} (MeV)	Coincidence pair keV (%)	Overlapping γ -ray
Na	$^{23}\text{Na}(\gamma, n)^{22}\text{Na}$	2.6 y	β^+ (90.6), EC(9.4)	0.545	511(180)–1275(100)	
Sc	$^{45}\text{Sc}(\gamma, n)^{44\text{m}}\text{Sc}$ $\rightarrow^{44}\text{Sc}$	2.44 d	β^+ (100)	1.47	511(88)–1159(100)	
Co	$^{59}\text{Co}(\gamma, n)^{58}\text{Co}$	71.3 d	EC(85), β^+ (15)	0.474	511(30)–810(100)	813 (^{47}Ca)
Ni	$^{58}\text{Ni}(\gamma, n)^{57}\text{Ni}$	36 h	EC(54), β^+ (46)	0.85	511(80)–1377(100)	1368 (^{24}Na)
As	$^{75}\text{As}(\gamma, n)^{74}\text{As}$	17.9 d	EC(39), β^- (32), β^+ (29)	0.91	511(52)–596(100)	593 (^{43}K)
Rb	$^{85}\text{Rb}(\gamma, n)^{84}\text{Rb}$	33.0 d	EC(76), β^+ (21), β^- (3)	0.78	511(22)–880(100)	889 (^{46}Sc)

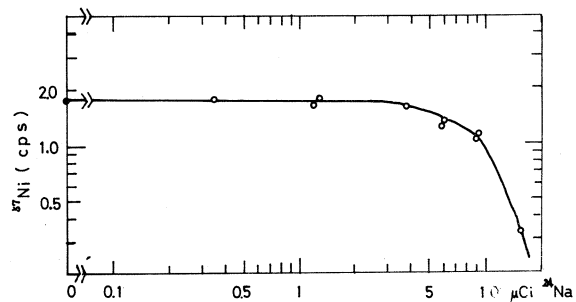
の定量ではマグネシウムから生成する ^{24}Na の1368 keV r 線の光電ピークが強く、2750 keV r 線のコンプトンも強いいため ^{57}Ni の1377 keV r 線の光電ピークがマスクされ ^{24}Na の大部分が壊変してしまわないとS/N比の高い測定条件を得ることができない。同様に ^{74}As はカルシウムからの ^{43}K の妨害、 ^{84}Rb はチタンからの ^{46}Sc の妨害、 ^{58}Co はカルシウムからの ^{47}Ca の妨害をうける。しかし陽電子消滅放射線との同時計数により、高いマトリックス放射能中のこれら目的核種のみを選択的に検出することが可能になる。

消滅放射線との同時計数では通常同時計数に比べて次の点で配慮が必要である。すなわち陽電子が試料および試料セル内で完全に消滅させるに十分な厚さが必要であり、試料と比較試料とで消滅の条件が変化しないようマトリックスの組成が同じであることが望ましい。また

1022 keV 以上の r 線による電子対生成を抑える必要がある。電子対生成の確率は試料および試料セルのマトリックスの原子番号に依存し、また厚さの増加とともに増加する。電子対生成は核の電場との相互作用により起こる場合が主で、断面積は Z^2 に比例する。Wölfe ら³⁾ は鉛の吸収板が 5 mm の厚さのとき ^{24}Na の2750 keV r 線による電子対生成とそれに引きつづく陽電子消滅の効率が最大になることを示した。また、3 MeV の r 線の場合、炭素 0.018、アルミニウム 0.08、鉄 0.34 および鉛では 3.6 (単位は $10^{-24} \text{ cm}^2/\text{atom}$)⁹⁾ である。以上のことから試料セルの材質はルサイト (ポリメタクリル樹脂) を選んだ。各核種の陽電子線の最大エネルギーは第 2 表に示したとおりである。ルサイト中で 1.5 MeV の β 線の最大飛程は 5.5 mm であり、試料の厚みも考慮すると第 2 表で示した核種の測定には第 1 図に示した試料セルは十分の厚みをもっているといえる。

実際の分析では強いマトリックス放射能中で目的核種の検出を行なうわけであるから、同時計数率が共存放射線の強さによりどのような影響を受けるかについて調べる必要がある。そこ

で ^{24}Na の共存下に ^{57}Ni を計測する例について検討した。第 3 図はその結果を示している。 ^{57}Ni の同時計数率は共存の ^{24}Na の放射能が0~4 μCi までは一定値を示すが、4 μCi をこえると減少をはじめ10 μCi 以上では急激な計数率低下を示した。本実験での計数率の低下はADCでのデッドタイムの増加が原



第 3 図 The effect of ^{24}Na activity of ^{57}Ni coincidence counting rate.

因であり、定量性を維持するためには試料の共存放射能が $4 \mu\text{Ci}$ 以下でなければならず、試料の放射能の強さに注意する必要がある。この測定条件でニッケルを $10 \mu\text{g}$ から $400 \mu\text{g}$ の範囲で含む試料を作成し ^{57}Ni の同時計数率を測定し検量線を求めたところ良好な直線関係が得られた。

そこでナトリウム・スカンジウム・コバルト・ニッケル・ヒ素およびルビジウムについて感度を検討した。結果を第3表に示す。線量 $2.5 \times 10^{13} \text{ Q/cm}^2 \cdot \text{sec}$ で5時間照射した場合

第3表 Sensitivity with coincidence spectrometry.

Element	dps/ $\mu\text{g}^{\text{a)}$	Coincidence reduction factor	Sensitivity (μg) ^{b)}
Na	3.86×10^{-1}	1.8×10^{-2}	920
Sc	6.62×10	1.5×10^{-2}	11
Co	2.26×10	1.9×10^{-3}	80
Ni	2.01×10^2	8.5×10^{-3}	12
As	1.77×10^2	4.2×10^{-3}	10
Rb	5.11×10	2.2×10^{-3}	51

a) Irradiation for 5h, flux: $2.5 \times 10^{13} \text{ Q/cm}^2 \cdot \text{sec}$.

b) The quantity giving 1 cpm under following conditions.

The same irradiation condition as (1).

Cooling time: 48h.

Source to Ge(Li) detector distance: 38 mm.

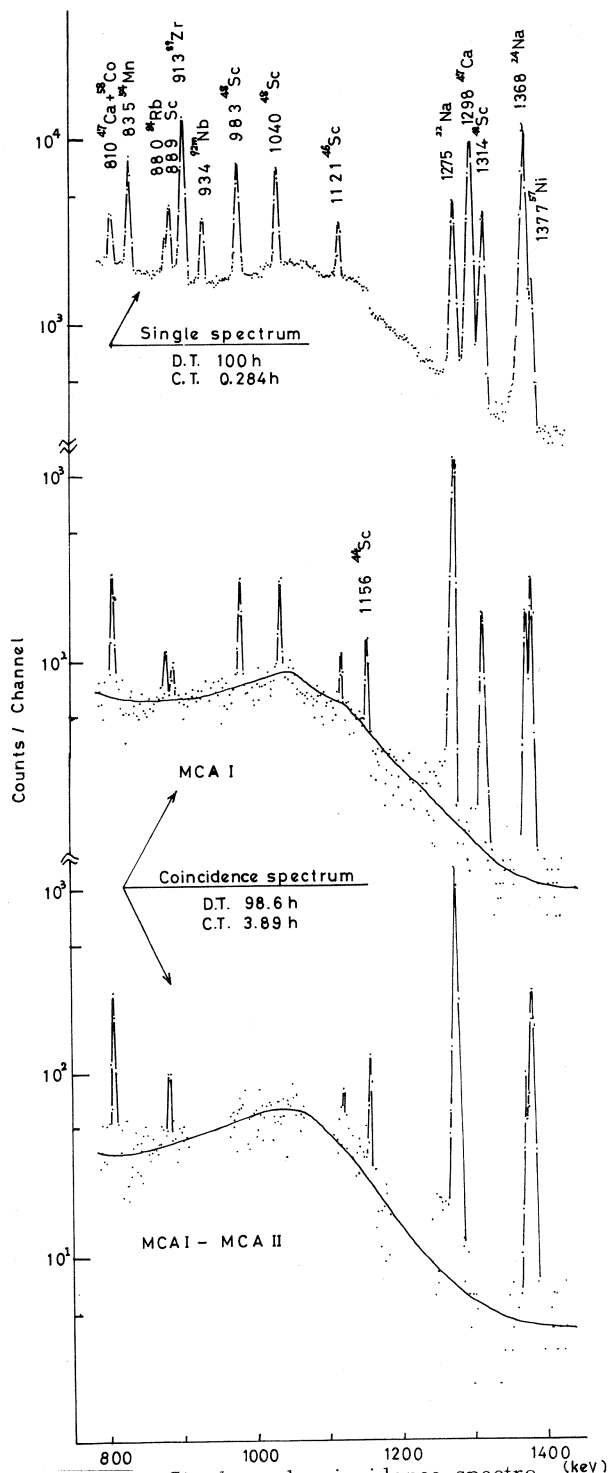
Source to NaI(Tl) detector distance: 43 mm.

の生成比放射能を第1欄、シングルの計数に対する同時計数の比を第2欄に示した。この値はGe(Li)検出器の計数効率と r 線の同時計数対それぞれの分岐率との積の約1%に等しく、本実験では検討しなかった他の核種についてもこの値を見積もれる。第3欄は照射後2日目に測定した場合に1cpmを与える量として定義した場合の元素量であり、第1欄と第2欄から計算できる。この値は純物質での値であり、未知の核種についても予測可能ではあるが、あくまでも実際の分析での目安としてだけ利用することができる。得られた値とJB-1中の各元素の存在量⁶⁾を考えると、JB-1を比較標準試料として使う場合にはニッケルは十分な正確さで定量できるといえる。

次に実試料について得られるスペクトルの例としてJB-1の場合を第4図に示した。Ge(Li)検出器によるシングルスペクトルでは ^{84}Rb と ^{57}Ni はそれぞれ ^{46}Sc 、 ^{24}Na と重なっ

ている。同時計数スペクトルのうち MCA I で得られたスペクトルでは ^{48}Sc , ^{46}Sc の光電ピークが残存しコンプトン成分との同時計数があることを示している。 ^{84}Rb , ^{22}Na , ^{57}Ni の S/N 比はかなり改善された。また Sc に起因する ^{44}Sc の 1156 keV r 線も観察された。〔MCA I - MCA II〕 の操作により得られたスペクトルでは ^{84}Rb は ^{46}Sc の妨害を全くうけていない。 ^{22}Na の 1275 keV 光電ピーク位置でのコンプトンは約 1000 分の 1 に減少した。 ^{24}Na と ^{57}Ni の光電ピークの相対強度の変化について第 5 図にあらためて示した。シングル測定では ^{57}Ni の光電ピークは ^{24}Na の光電ピークのすそになっている。2 入力測定後、〔MCA I - MCA II〕 のデータ処理をすると ^{57}Ni の光電ピークが顕著になり、容易に定量することができた。

第 4 表に 3 種の USGS 硅酸塩標準岩石および NBS - river sediment の定量結果を示した。本結果での誤差は計数に伴う誤差を示している。本法により得られた結果は Flanagan¹⁰⁾ が示した平均値にくらべ若干低い値を示した。ニッケルの定量結果は各方法によりばらつき



第 4 図 Single and coincidence spectra of JB-1 (1).

第4表 Nickel concentration in U. S. G. S. rocks and NBS—river sediment.

Sample	This work(ppm)	Previous work(ppm)	Reference ^b
AGV-1	16.2±2.2	11-27	Flanagan ¹⁰ ; range
	16.7±2.0	(17.8)	(Average value)
(54/7) ^c	14.4±2.0	26.8±0.4, 28.6±0.5	Kato et al. ¹¹ ; r. p. a. a.
		24±3	Schmitt et al. ¹² ; i. p. a. a.
		34	Morrison et al. ¹³ ; i. n. a. a.
		13.0±0.6	Steinnes ¹⁴ ; e. n. a. a.
BCR-1	10.1±2.0	8-30	Flanagan; range
	13.4±3.2	(15.0)	(Average value)
(2/12) ^c		18.9±0.6, 16.9±0.6	Kato et al.; r. p. a. a.
		10±0.3	Schmitt et al.; i. p. a. a.
		37.40	Morrison et al.; i. n. a. a.
		12.4±3.2	Allen et al. ¹⁵ ; r. n. a. a.
		10.0±0.3	Steinnes; e. n. a. a.
PCC-1	2120±170	1750-3400	Flanagan; range
	2430±140	(2430)	(Average value)
(79/6) ^c		2360±120, 2510±120	Kato et al.; r. p. a. a.
		2460±80	Schmitt et al.; i. p. a. a.
		2430±60	Steinnes; e. n. a. a.
River sediment	46.6±4.6	47, 48	Kato ^d ; i. p. a. a.

^a Error limits are standard deviations based on counting statistics.

^b R. p. a. a.: radiochemical photon activation analysis.

I. p. a. a.: instrumental photon activation analysis.

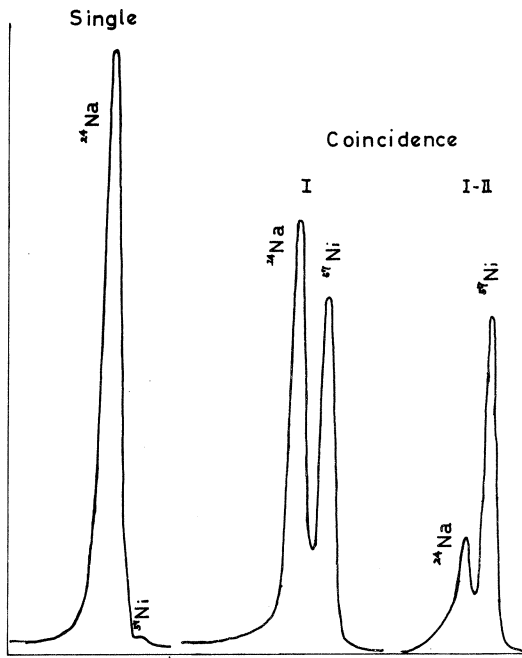
I. n. a. a.: instrumental neutron activation analysis.

R. n. a. a.: radiochemical neutron activation analysis.

E. n. a. a.: epithermal neutron activation analysis.

^c Split/position identification for new U. S. G. S. rock standards.

^d Unpublished data, private communication.



第5図 Single and coincidence spectra of JB-1 (2).

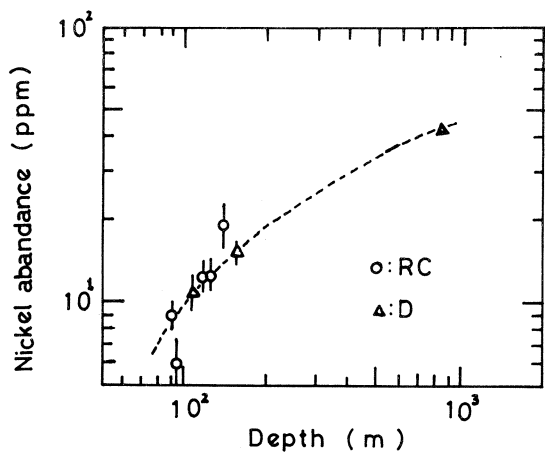
第5表 Nickel abundances of Japan Sea sediments.

Sample No.	This work (ppm)
RC 3	9.1 ± 0.9 *
RC 4	12.6 ± 1.7
RC 5	6.1 ± 1.3
RC 6	12.5 ± 1.6
RC 7	19.5 ± 3.4
D 219	15.1 ± 1.3
D 220	10.9 ± 1.5
D 221	41.7 ± 1.5

* Error limits are standard deviations based on counting statistics.

があり、定量結果に広い幅がみられるが、他の分析法と比較してみると μg から mg の範囲で含まれるニッケルの定量法として満足のものといえる。

つぎに日本海で採取された海底土試料の分析結果を第5表に示した。定量値と計数誤差を併記した。本結果は感度の向上と測定時間の短縮のため $\text{Ge}(\text{Li})$ 検出器を試料から 20 mm の位置に近づけて得られたものである。RC 3 および RC 5 は陸地に最も近く、D 221 は陸から最も遠く大陸棚斜面で採取されたものである。採取した深さとニッケル含有量の関係について第6図にプロットして示した。深くなるにつれてニッケルの含有量が増加しており、この傾向は陸に近い方が砂岩成分であるのに深くなるにつれて粘土成分が増加していくことと対応しているように思われる。同様の結果は大西洋の海底土についても得られ



第6図 Variation of nickel abundance with depth.

ており¹⁶⁾ ニッケルの濃縮に同様の機作が考えられる。

最後にこの測定条件での実試料分析の際の実際的感度を第6表に示した。JB-I (260 mg) を $2.5 \times 10^{13} \text{ Q/cm}^2 \cdot \text{sec}$ で5時間照射し4日後3.5時間測定したときにバックグラウンドの標準偏差の3倍の計数を与える量として算出した。Ge(Li)検出器を近づけたことにより約2.7倍の感度の増加となった。ニッケル・ヒ素はシングル測定での感度⁷⁾よりも良い結果が得られた。ヒ素やルビジウムの定量をするためにはこれらの元素をJB-1より高濃度で含む合成試料を作成することが必要といえる。

第6表 Practical detection limits in JB-1.

Element	Practical detection limit* (μg)
Na	110
Sc	1.4
Ni	2.0
As	1.2
Rb	9.0

* See the text for definition.

本研究の結果、 $r-r$ 同時計数法を光量子放射分析に併用することにより、冷却期間の短縮、 r 線スペクトルの解析の際のS/N比の向上・選択性の向上に十分役立つことが示され、ニッケルはシングル測定では²⁴Naの減衰に約1週間の冷却が必要であり感度が低下するが、同時計数ではこれまで非破壊定量で重要な問題であった冷却期間を考慮せずに数日で定量を完了することができた。また同時計数法による多元素同時定量の試みはなく本法はその点でも特徴ある分析法であり今後広い応用が考えられる。

本研究にあたり、試料を提供し有意義な討論をしていただきました東北大学教養部加藤豊明教授に心から感謝いたします。また、照射および測定の際に御世話いただいた東北大学理学部核理研の八木益男助教授および近藤健次郎博士、ならびにマシングループの皆様には厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) I. M. H. Pagden and J. C. Sutherland: Anal. Chem. **42** (1970) 383.
- 2) J. A. Cooper: Anal. Chem. **43** (1971) 838.
- 3) R. Wölflé, U. Herpers and W. Herr: J. Radioanal. Chem. **2** (1969) 171.
- 4) J. A. Cooper, L. A. Rancitelli and R. W. Perkins: J. Radional. Chem. **6** (1970) 147.
- 5) J. A. Cooper: J. Radional. Chem. **6** (1970) 177.
- 6) A. Ando, H. Kurasawa, T. Ohmori and E. Takeda: Geochem. J. **8** (1974) 175.
- 7) T. Kato, K. Masumoto, N. Sato and N. Suzuki: J. Radional. Chem. **32** (1976) 51.
- 8) T. Kato, K. Masumoto and N. Suzuki: Res. Report Lab. Nucl. Sci. Tohoku Univ. **9** (1976) 277.
- 9) C. M. Davisson and R. D. Evans: Rev. mod. Phys. **24** (1952) 79.
- 10) F. J. Flanagan: Geochim. Cosmochim. Acta **33** (1969) 81.
- 11) T. Kato, E. Kitazume and N. Suzuki: Anal. Chim. Acta **77** (1975) 117.
- 12) R. A. Schmitt, T. A. Linn, Jr. and H. Wakita: Radiochim. Acta **13** (1970) 200.
- 13) G. H. Morrison, J. T. Gerard, A. Travesi, R. I. Currie, S. F. Peterson and N. M. Potter: Anal. Chem. **41** (1969) 1633.
- 14) E. Steinnes: Anal. Chim. Acta **68** (1974) 25.
- 15) R.O. Allen, L.A.Haskin, M. R. Anderson and O. Müller: J. Radioanal. Chem. **6** (1970) 115.
- 16) J. P. Rilet and R. Chester: *Introduction to Marine Chemistry* (Academic Press, London, 1971) Chap. 13.

^{62}Cu の 壊 変

核理研 八木益男・近藤健次郎

前報においては ^{62}Zn ($T_{1/2} = 9.3$ 時間) - ^{62}Cu ($T_{1/2} = 9.7$ 分) 壊変系を利用したポジトロン放射体 ^{62}Cu のミルクング装置について報告した¹⁾。この装置を用いると放射化学的純度100%の無担体 ^{62}Cu を繰返し調製することができる。

一方 ^{62}Cu の壊変については、既に多くの研究がなされてきたが²⁾、短半減期のためいづれも化学的に分離精製することなく、短時間照射されたターゲットを直接測定することでおこなわれてきた。さらに ^{62}Cu の99.2%は ^{62}Ni の基底状態に直接壊変し、僅か0.8%弱が ^{62}Ni の励起準位を経て壊変するに過ぎないため、そのガンマ線測定はかなり困難であり、今まで報告されてきた壊変図は必ずしも信頼できるものとはいえない面を持っていた。

そこでミルクングによって100%純度の ^{62}Cu がえられることになったため、その半減期、ガンマ線スペクトルおよびそれらの相対強度比を測定することを試みた。

§ 1. 実 験

1.1 ^{62}Cu 点線源の調製

^{62}Zn - ^{62}Cu ミルクング装置に1 N塩酸 20 ml を流速 2 ml 毎分で流し、始めの 10 ml を捨て、後の 10 ml を ^{62}Cu 溶離液として採取した。これに担体として 5 mg の銅イオンと少量の黄血塩溶液を加えて攪拌し、フェロシアン化第二銅を生成沈殿させ、生成沈殿は直ちに吸引濾別した。得られた沈殿は濾紙ごと丸めて点線源とし、直径 8 cm、高さ 8 cm のアクリル樹脂円柱の中央孔にセットした。上記全操作の所要時間は約 13 分であった。またガンマ線スペクトル測定用点線源は約 20 分おきにこの操作で作成し、連続的に測定できるようにした。

1.2 測 定

^{62}Cu の半減期は上述の ^{62}Cu 点線源を用い、 $24\text{ cm}^3\text{ Ge(Li)}$ 検出器、東芝 USC-1、10 型多重波高分析器で 511 keV ガンマ線を測定することで求めた。ガンマ線スペクトルは 70 cm^3 あるいは $80\text{ cm}^3\text{ Ge(Li)}$ 検出器と東芝 USC-1、20 型または キャンベラ社 8100 型多重波高分析器を組合わせ用いて測定した。測定試料は 20 分おきに調製し連続的にそのガンマ線スペクトルを測定したが、 ^{62}Cu のベータ線によりかなりの制動放射線が発生したため、試料はすべてアクリル円柱中央孔にセットした。また測定器の不感時間は常に 10% 以下となるよう

十分な距離をとってセットした。

検出器のガンマ線エネルギーおよび計数効率にたいする較正は、較正用線源セットおよび⁵⁶Co線源を用いておこなった。⁵⁶Co線源は⁵⁸Ni (r, 2n) ⁵⁶Ni → ⁵⁶Co 反応により作成しその強度を相対的に求め較正線源とした。

§ 2. 結果および考察

2.1 半減期

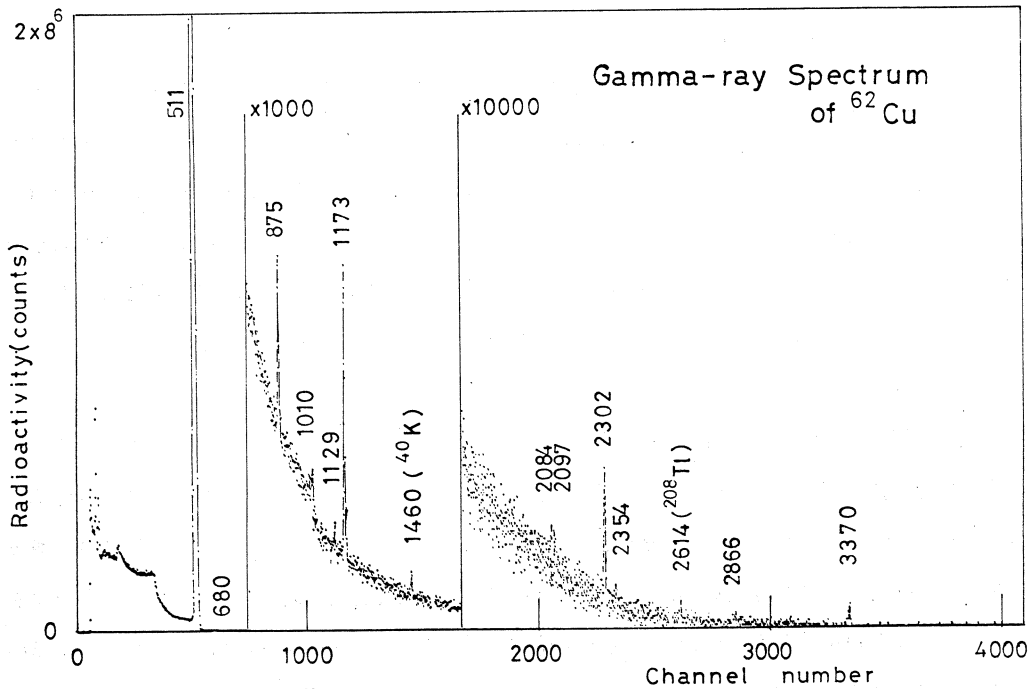
5試料の測定で得られた半減期を第1表に示した。平均値として9.77 ± 0.02 分が得られた。この値は今までに報告されていた9.76, 9.79, 9.7, 9.73 分の平均9.74 ± 0.02分と誤差の範囲で一致した。

第1表 ⁶²Cuの半減期。

試料No.	半減期 (分)
1	9.75
2	9.78
3	9.76
4	9.79
5	9.77
平均	9.77 ± 0.02

2.2 ガンマ線スペクトル

70cm³ Ge(Li) 検出器と4096 区分波高分析器を用いて測定したガンマ線スペクトルの一例を第1図に示した。これは12ミルキング試料のためこみ測定で得られた。図中1460, 2614 keVガンマ線は⁴⁰Kおよび



第1図 ⁶²Cuのガンマ線スペクトル。

^{208}Tl の自然放射能に帰属された。

10～15ミルキング試料のためこみ測定を4回おこない、 ^{62}Cu に帰属すると認定された光電ピークのエネルギー値およびそれらの相対強度を第2表に示した。相対強度は1172 keV ガンマ線100壊変当りの比で示した。3000 keV 以上のガンマ線にたいしては測定の統計が悪く、精度は低かった。

文献値に示されている480, 856, 968, 1067, 1221, 1322, 1718, 1985, 2345 keV ガンマ線は見出されなかった。しかし文献値にない1010, 2355, 2867, 3059 keV ガンマ線が新たに見出され、3271 keV ガンマ線は3277 keV と算定された。その他のガンマ線については、エネルギー値および相対強度とも文献値とかなりよい一致を示した。

また高エネルギー側データは統計が悪く今後なお測定を繰り返し一層統計をよくする必要があると思われた。

参 考 文 献

- 1) 八木, 近藤: 核理研研究報告 **11** (1978) 138.
- 2) H. Verhell: Nucl. Data Sheets **13** (1974) 443.

第2表 ^{62}Cu のガンマ線と相対強度。

測 定 値		文 献 値	
E_γ (keV)	I_γ	E_γ (keV)	I_γ
		479.6	0.13
		855.6	0.11
875.62	44.95	875.71	44.2
		(968.16)	< 0.12
1010.38	3.43		
		1067.0	0.19
1128.89	9.26	1128.98	9.5
1172.95	100	1173.02	100
		(1220.76)	< 0.09
		1322.1	< 0.10
		1717.6	0.76
		1985.0	0.30
2084.72	1.42	2084.6	1.5
2097.79	0.59	2097.6	0.87
2302.05	12.51	2301.96	12.1
		2345	< 0.02
2354.9	0.69		
2866.8	0.80		
3059.5	0.2		
3157	0.1	3158.2	0.18
3257	0.1	3257.3	0.042
		3271.4	0.21
3277	0.3		
3370	2.95	3369.9	2.32
3862	0.1	3861.7	0.08

^{111}In γ 線カスケードによる サム・ピークのマトリックス効果

理学部化学

吉原賢二*・鍛冶東海*・三好達朗*
長井みゑ子*・塩川孝信*

r -Ray cascade, 173 and 247 keV photon emission makes a sum peak at 420 keV in the γ -ray spectrum of ^{111}In . The intensity ratio of the sum peak to the single peak varies with circumstances in which ^{111}In is placed. This phenomenon is studied using elementary indium and its compounds in liquid and solid states and is explained in relation to the phenomena of perturbed angular correlation (PAC).

§ 1. 序 論

放射性核種からカスケード r 線が放出される時、これを NaI (Tl) シンチレーターあるいは Ge (Li) 半導体検出器で測定すれば、 r 線エネルギー・スペクトル上にそのシングル・ピークとともにエネルギー和に相当するサム・ピークを生じる。サム・ピーク強度は種々の環境要因によって変化する。

サム・ピーク強度が物質の化学的狀態によって変化するという短い報告が De Bruin らによって提出されたのは 1975 年のことであつた¹⁾。この研究は NaI (Tl) シンチレーターにより ^{181}Hf をカスケード r 線源としてフッ化物について行われたものであるが、その後は詳しい報告がなく、この方法が実際上どの程度有効に用いられるかの評価は困難であつた。

サム・ピークは連続的に 2 本の r 線が検出器の分解時間以内に同時に入射するとき起るので、同時計数現象と見られる。その計数率 N_c は

$$N_c = N \epsilon_{r_1} \epsilon_{r_2} W(\theta) \quad (1)$$

で表される。但しここで N は単位時間に線源から出るカスケード r 線対の数、 ϵ_{r_1} 、 ϵ_{r_2} は r_1 および r_2 に対するそれぞれの計数効率、 $W(\theta)$ は両 r 線の間の角 θ についての角相関係数であ

* Kenji Yoshihara, Harumi Kaji, Tatsuro Miyoshi, Mieko Nagai and Takanobu Shiokawa, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University.

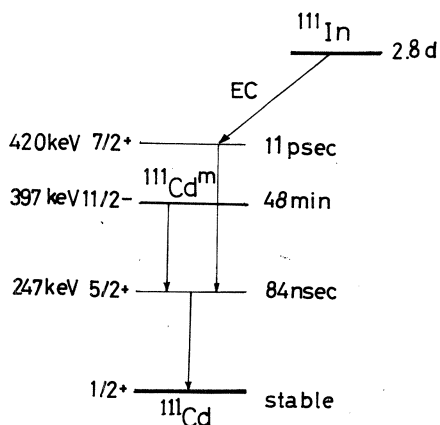
る。

(1)式からわかるとおり、サム・ピークは角相関の現象と不可分な関係にある。

われわれは ^{111}In を用いて173 keVと247 keVのカスケード γ 線により生成する420 keVのサム・ピークについて研究を行った。この核種は古くから摂動角相関(PAC)の現象が見られる核種として有名であり、サム・ピークの基本的な検討にはもっとも適している。

壊変図は第1図に示す通りである。 ^{111}In は電子捕獲を行い、11 psecの420 keVのレベルを経て、84 nsecの247 keVのレベルに達し、ここで周囲の電場および磁場の摂動を受ける。²⁾247 keVのレベルから安定な ^{111}Cd の基底状態に落ちる。

われわれは以前にインジウム金属中の ^{111}In のPAC現象を研究し、時間微分型摂動角相関(TDPAC)の実験装置を使用して種々の情報を得ることが出来た。²⁾



第1図 ^{111}In の壊変図。

時間微分型摂動角相関(TDPAC)に対し時間積分型摂動角相関(TIPAC)がある

が、後者は前者に比べ、積分型であるために微細な構造を調べることは出来ないが、大まかではあっても安定したデータを得るには好都合であり、これはわれわれの研究室で行って来た種々の実験によって示される通りである。³⁻⁸⁾

TDPACにしてもTIPACにしてもコインシデンス回路を用いて実験を行うが、サム・ピークの測定では特別にコインシデンス回路を必要とせず、普通の γ 線スペクトロメーター(γ 線検出器付)だけでPACに関する情報を与える可能性がある。この点非常に簡便な方法となり得るので、われわれは以下に述べるように注意深くサム・ピークに関する実験を行った。De Bruinら¹⁾はNaI(Tl)クリスタルを用いているが、われわれの実験ではGe(Li)半導体検出器を用いて分解能をあげ、ピーク面積の計算を容易にした。

§ 2. 実 験

高純度化学研究所の金属インジウム(果粒状, 99.9%), 三津和化学の $\text{InCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (粉末99%)を使用した。Na[In·edta(H_2O)] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は文献⁹⁾のとおり調製した。但し

この際塩化インジウムを γ 線照射し、アルカリで水酸化インジウム沈殿を作り、これを出発物質とした。

各々の試料を直径8 mmの石英管に封入し、東北大学原子核理学研究施設の電子ライナックにより γ 線照射した。照射時の電子エネルギーは60 MeVで、白金コンバーターにより γ 線が発生させた。 $^{113}\text{In}(\gamma, 2n)^{111}\text{In}$ 反応により半減期2.8日の ^{111}In が得られるが、この際 $^{115}\text{In}(\gamma, n)^{114m}\text{In}$ 反応による半減期50日の ^{114m}In の混入が見られる。短半減期の核種が照射後1～2日の冷却で消失することは前報で述べた。²⁾

測定は90 cm³ Ge(Li)検出器によっておこなった。測定器の計数効率等については別に記すとおりである。¹⁰⁾

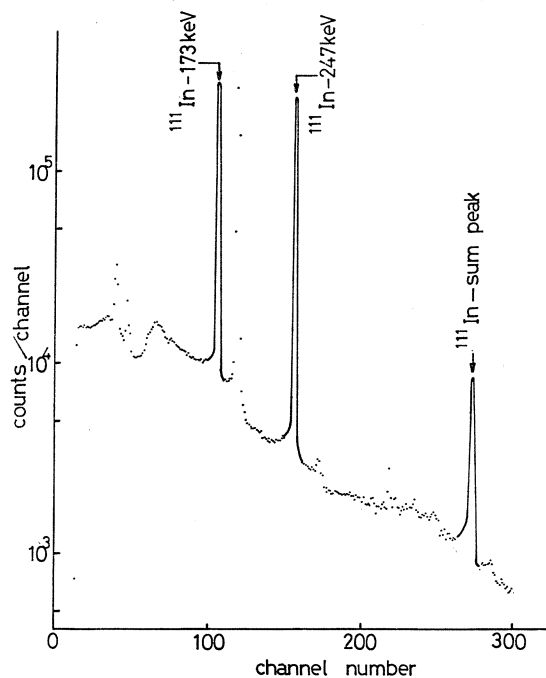
§ 3. 結 果

第2図にインジウム金属に γ 線照射したのち90 cm³ Ge(Li)検出器で測定した γ 線スペクトルを示す。173 keV, 247 keVの γ 線ピークとそのサム・ピークが明瞭にあらわれている。そのほかに ^{114m}In の190 keVの γ 線があるが、これは前記のピークの測定に妨害を与えない。

173 keV, 247 keV シングル・ピークの計数率とサム・ピークの計数率の比(以下 γ 線サム・ピーク強度比と称する)をとるためにピーク面積を計算した。そのため測定データは平滑化を行って正確を期した。

まず同一試料について距離による γ 線サム・ピーク強度比の変化を検討し

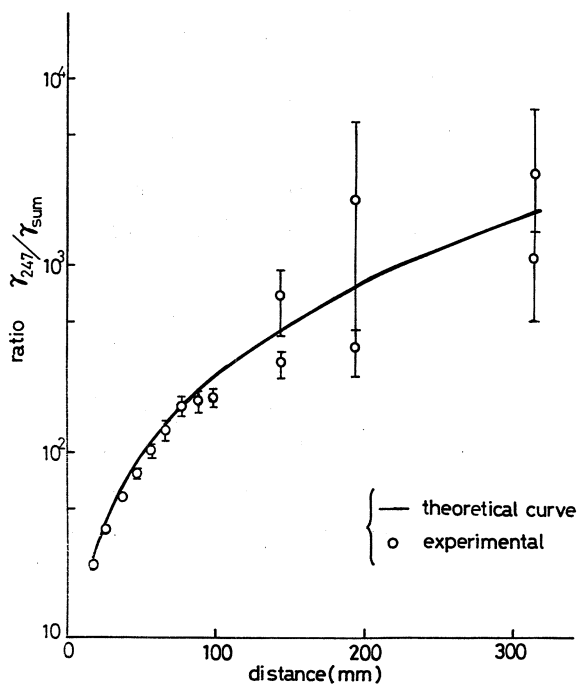
た。247 keV γ 線とサム・ピークの比を第3図に示す。理論曲線は2 cmの場合を規準にとった計算に基づいている。サム・ピークが距離が大きくなるに従って急激に小さくなるため強度比は距離とともに急に大きくなる傾向が見られる。



第2図 インジウム照射試料の γ 線スペクトル。

次に同一距離において各種試料について γ 線サム・ピーク強度比を測定した。第1表にインジウム金属、塩化インジウム固体、塩化インジウム水溶液、インジウムedta 錯体の固体および水溶液についての結果を示す。

インジウム金属、塩化インジウム固体及び水溶液の結果はSteffen¹¹⁾らの値にもとづいた計算値と傾向は良く一致していることが示された。インジウムのedta 錯体に関する角相関は従来行われていないが、この表を見る限り、インジウム塩化物についての結果に近いことが分る。



第3図 ^{111}In の γ 線サム・ピーク強度比と距離との関係。

第1表 ^{111}In γ 線サム・ピーク強度比。

比	距離 (mm)	物質	実測値	計算値
$\frac{\gamma_{247}}{\gamma_{\text{sum}}}$	20	InCl ₃ (固体)	23.3 ± 0.4	29.9 ± 2.2
		In (金属)	25.7 ± 0.3	31.3 ± 1.5
		InCl ₃ (水溶液)	27.3 ± 0.6	34.0 ± 1.0
		In•edta (固体)	23.4 ± 0.6	
		In•edta (水溶液)	27.7 ± 1.2	
$\frac{\gamma_{247}}{\gamma_{\text{sum}}}$	50	InCl ₃ (固体)	64.0 ± 4.2	76.3 ± 5.7
		In (金属)	76.1 ± 3.7	81.0 ± 4.0
		InCl ₃ (水溶液)	80.8 ± 7.2	83.1 ± 2.4
		In•edta (固体)	68.1 ± 4.4	
		In•edta (水溶液)	71.5 ± 6.8	

$\frac{r_{173}}{r_{sum}}$	20	InCl ₃ (固体)	32.4 ± 0.6	38.9 ± 2.9
		In (金属)	33.9 ± 0.4	40.5 ± 2.1
		InCl ₃ (水溶液)	37.8 ± 0.9	44.0 ± 1.3
		In · edta (固体)	32.1 ± 0.9	
		In · edta (水溶液)	38.1 ± 1.7	
$\frac{r_{173}}{r_{sum}}$	50	InCl ₃ (固体)	93.0 ± 4.5	123.4 ± 9.0
		In (金属)	101.6 ± 4.7	130.5 ± 6.4
		InCl ₃ (水溶液)	109.6 ± 6.6	146.1 ± 4.2
		In · edta (固体)	90.2 ± 5.7	
		In · edta (水溶液)	95.5 ± 9.0	

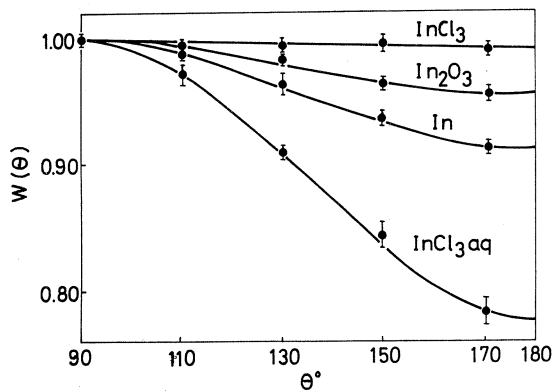
§ 4. 考 察

サム・ピークの生成について次のような考察を行い、 r 線サム・ピーク強度比の理論値を求め、実験値と比較した。

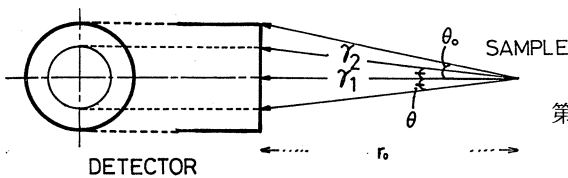
サム・ピークは(1)式で述べたように同時計数現象である。いま Steffenら¹¹⁾の¹¹¹Inについての角相関の測定値を第4図に示しておく。ここでは $W(\theta)$ は90°の値を1にとって規格化してある。

インジウムの173 keVの r_1 に対して247 keVの r_2 が第5図のように検出器に入りこむときに同時計数され、サム・ピークが生じるとすれば、 r_1 と r_2 との間の角(θ)は0°から線源が検出器を見る角(θ_0)の範囲内で許容される。

さて(1)式を出発点として考えればサム・



第4図 ¹¹¹In 標識化学種に対する¹¹¹Cd r 線角相関。



第5図 サム・ピーク生成モデル(I)
 r_1 が検出器中心軸に入射。

ピーク強度比は次のようになる。

まずサム・ピークの強度 R_{sum} は r_1 の強度を R_{r_1} として

$$R_{\text{sum}} = R_{r_1} \cdot \varepsilon_{r_2} \cdot \overline{W(\theta)} \cdot f \cdot k \quad (2)$$

となる。ここで ε_{r_2} は r_2 の計数効率であり、 $\overline{W(\theta)}$ は 0° から θ° にわたる平均の角相関係数、 f は

$$f = \frac{W(0^\circ) + W(90^\circ)}{2} \quad (3)$$

であらわされ、 k はサム・ピークが生成したことによる r_1 の強度の見掛け上の減少を補正する項である。

(2)式から r 線サム・ピーク強度比 R は

$$R = \frac{R_{r_1}}{R_{\text{sum}}} = (\varepsilon_{r_2} \cdot \overline{W(\theta)} \cdot f \cdot k)^{-1} \quad (4)$$

となる。

(4)式は r 線サム・ピーク強度比を計算するための基本式である。しかしこの式で $\overline{W(\theta)}$ はそれぞれの検出器と距離によって異なる。

〔Case I〕

第5図のような場合に $\overline{W(\theta)}$ がどうなるかをまず求めることにする。線源から出る r_1 がまず検出器の中心に入り、それに対して r_2 が θ の角度で検出器にひきつづいて入るとする。線源から検出器に対して作る頂角 2θ の円錐によって切られる検出器の表面において出来る輪の上での r 線の強度 $I(\theta)$ は輪上を積分した場合を想定して

$$I(\theta) \propto 2\pi r_0 \tan \theta \cos \theta = 2\pi r_0 \sin \theta. \quad (5)$$

$$\text{また } I(\theta) \propto \frac{1}{r^2} = \frac{\cos^2 \theta}{r_0^2}. \quad (6)$$

従って

$$I(\theta) \propto \sin \theta \cos^2 \theta. \quad (7)$$

$0^\circ \sim \theta^\circ$ までの平均角相関係数 $\overline{W(\theta)}$ は

$$\overline{W(\theta)} = \frac{\int_0^{\theta} W(\theta) \sin \theta \cos^2 \theta d\theta}{\int_0^{\theta} \sin \theta \cos^2 \theta d\theta}, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} W(\theta) &= 1 + A_2 G_2 P_2 \\ &= 1 + \frac{1}{4} A_2 G_2 (3 \cos 2\theta + 1). \end{aligned} \quad (9)$$

ここで A_2 は Legendre 多項式の係数, G_2 は減衰係数, P_2 は Legendre 多項式を表す。高次の項は省略されている。

従って結局(8)式は次のように整理される。

$$\overline{W}(\theta) = \frac{(160 + 64 A_2 G_2) - 30(4 + A_2 G_2) \cos \theta_0 - 5(8 + 5 A_2 G_2) \cos 3 \theta_0 + 9 A_2 G_2 \cos 5 \theta_0}{40(4 - 30 \cos \theta_0 - \cos 3 \theta_0)} \quad (10)$$

以上のようにして求められた $\overline{W}(\theta)$ を(4)式に入れて計算すればよい。

〔Case II〕

つぎに第6図のように r_1 が検出器の中心でなく, 中心から φ の角度だけずれたところに入る場合を想定する。

r_1 に対して r_2 が中心軸に θ の角度をなして入る場合 ($\theta - \varphi$) の角度の見るドーナツ状の部分の強度について考える。計算はさらに複雑であるが, つぎのように想定する。

$$I(\theta - \varphi) \propto \pi r_0 \tan \theta, \quad (11)$$

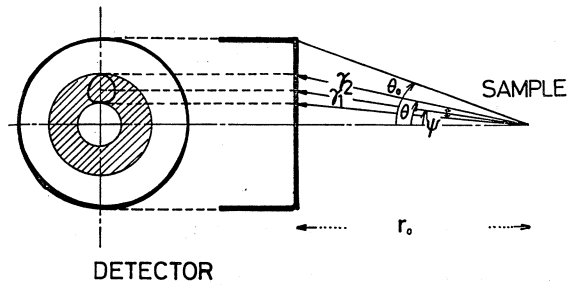
$$I(\theta - \varphi) \propto \frac{1}{r^2} = \frac{\cos^2 \theta}{r_0^2 \cos^2 \varphi}. \quad (12)$$

従って

$$I(\theta - \varphi) \propto \frac{\sin 2\theta}{\cos^2 \varphi}, \quad (13)$$

$$W(\theta - \varphi) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\int_0^{\theta_0} \int_{\varphi}^{\theta_0} \frac{W(\theta - \varphi) \sin 2\theta}{\cos^2 \varphi} d\theta d\varphi}{\int_0^{\theta_0} \int_{\varphi}^{\theta_0} \frac{\sin 2\theta}{\cos^2 \varphi} d\theta d\varphi} + \frac{\int_0^{\theta_0} \int_{-\theta_0}^{\varphi} \frac{W(\theta - \varphi) \sin 2(2\varphi - \theta)}{\cos^2 \varphi} d\theta d\varphi}{\int_0^{\theta_0} \int_{-\theta_0}^{\varphi} \frac{\sin 2(2\varphi - \theta)}{\cos^2 \varphi} d\theta d\varphi} \right\} \quad (14)$$

ここで(14)式を A, B, C, D の4項に分けて計算する。



第6図 サム・ピーク生成モデル(II) r_1 の入射角の一般的な場合。

$$\begin{aligned}
A &= \int_0^{\theta_0} \int_{\varphi}^{\theta_0} \frac{W(\theta - \varphi) \sin 2\theta}{\cos^2 \varphi} d\theta d\varphi \\
&= \frac{1}{32} [16 \{2\theta_0 - (1 + \cos 2\theta_0) \tan \theta_0\} + A_2 G_2 \{2(7 - 3 \cos 4\theta_0 \\
&\quad - 12 \log \cos \theta_0) \theta_0 - (7 + 4 \cos 2\theta_0 + \cos 4\theta_0) \tan \theta_0 + 6 \sin 4\theta_0 \log \cos \theta_0 \\
&\quad - 24 \int_0^{\theta_0} \varphi \tan \varphi d\varphi\}], \tag{15}
\end{aligned}$$

$$B = \int_0^{\theta_0} \int_{\varphi}^{\theta_0} \frac{\sin 2\theta}{\cos^2 \theta} d\theta d\varphi = \theta_0 - \frac{1}{2} (1 + \cos 2\theta_0) \tan \theta_0, \tag{16}$$

$$\begin{aligned}
C &= \int_0^{\theta_0} \int_{-\theta_0}^{\varphi} \frac{W(\theta - \varphi) \sin 2(2\varphi - \theta)}{\cos^2 \varphi} d\theta d\varphi \\
&= \frac{1}{32} [\{ \sin 2\theta_0 (1 - 2 \cos 2\theta_0 + 2 \log \cos \theta_0) + \theta_0 (1 + 2 \cos 2\theta_0) \\
&\quad - \frac{1}{2} (1 + \cos 2\theta_0) \tan \theta_0 \} + A_2 G_2 \{ (14 + 16 \cos 2\theta_0 - 18 \cos 4\theta_0 \\
&\quad - 24 \log \cos \theta_0) \theta_0 - (7 + 4 \cos 2\theta_0 - 7 \cos 4\theta_0) \tan \theta_0 \\
&\quad + (16 \log \cos \theta_0 + 8) \sin 2\theta_0 - (18 \log \cos \theta_0 + 17 + 6 \cos 4\theta_0) \\
&\quad \times \sin 4\theta_0 - 12 \sin 6\theta_0 + 24 \int_0^{\theta_0} \varphi \tan \varphi d\varphi \}, \tag{17}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
D &= \int_0^{\theta_0} \int_{-\theta_0}^{\varphi} \frac{\sin 2(2\varphi - \theta)}{\cos^2 \varphi} d\theta d\varphi, \\
&= (1 + 2 \cos 2\theta_0) \theta_0 + (1 - 2 \cos 2\theta_0 + 2 \log \cos \theta_0) \sin 2\theta_0 \\
&\quad - \frac{1}{2} (1 + \cos 2\theta_0) \tan \theta_0, \tag{18}
\end{aligned}$$

以上の計算を実行すればよい。たとえば現在のわれわれの条件では、距離 20 mm で $\theta_0 = 56.75^\circ$ であり、

$$A = \frac{1}{32} (17.022 + 10.222 A_2 G_2),$$

$$C = \frac{1}{32} (29.177 + 34.866 A_2 G_2).$$

また距離 50 mm で $\theta_0 = 31.38^\circ$ であり、

$$A = \frac{1}{32} (3.3003 + 4.4204 A_2 G_2),$$

$$C = \frac{1}{32} (17.842 - 10.068 A_2 G_2)$$

である。計算の詳細は文献¹⁰⁾を参照されたい。

Case I と Case II は計算の複雑さが非常に違うにもかかわらず、結果的にはそれほど大きな差がない。

以上の計算では検出器の計数効率は一様なものと仮定しているが実際はそうではない。第1表の結果は Case II に従って行った計算を最後の欄に示したが、計算値はやや過大な R を与えている。計数効率不均一の影響もあるかも知れない。Ge(Li) 半導体検出器の中心軸付近と表面近くに感度の悪い部分があることは良く知られており、今後この点をもっと良く調べて、計算値と実験値の対応を検討する必要がある。

また、偶然同時計数の影響も計算値と実験値の対応を悪くする筈であるが、 ^{114m}In の 190 keV r 線による偶然同時計数を検討した結果、この寄与は数%以下である。

いずれにしても現在の段階では r 線サム・ピーク強度比は計算値と実験値で 20~30% の差があるが、第1表の数字の傾向としては両者は一致しているといえる*。詳細の検討は後にゆずることにする。

以上のように r 線サム・ピーク強度比は PAC 角相関係数に従って変化することがわかり、逆にこの強度比を測定することによって物質の物理化学的状态を推定する新しい方法への展望が開けて来た。もちろん現在の段階ですぐ何もかも可能というわけではなく、今後の積み重ねが必要と思われる。

この方法をサム・ピーク法と名付けるとすれば、サム・ピーク法の利点として次のようなことが挙げられるであろう。

- (1) 簡便な方法である。コインシデンス回路不要。
- (2) 普通の PAC 測定に比し試料の放射能が少量化出来る。
- (3) X , r のサム・ピークと r , r のサム・ピークが同時に出現するスペクトルでは内部標準法の採用が可能となる。¹²⁾

終りに照射に際してお世話になった東北大学原子核理学研究施設、八木益男助教授および近藤健次郎助手に御礼申上げる。

* 線源と検出器の作る円錐の頂角を20分割してそれぞれの $W(\theta)$ と重みを求め平均を作ってみたところ、この計算値は上記の数式を用いる計算値とほぼ一致した。

参 考 文 献

- 1) M. de Bruin, and P. J. M. Korthoven : Radiochem. Radioanal. Lett. **21**
(1975) 287.
- 2) 葉, 吉原, 塩川 : 核理研研究報告 **10** (1977) 274.
- 3) Y. C. Yeh, H. Kaji and T. Shiokawa, Radiochem, Radioanal. Lett. **26**
(1976) 333.
- 4) H. Kaji, A. Goda and T. Shiokawa : Radiochem. Radioanal. Lett. **29**
(1977) 103.
- 5) Y. C. Yeh, H. Kaji and T. Shiokawa : Radiochem. Radioanal. Lett. **29**
(1977) 325.
- 6) Y. C. Yeh, H. Kaji, K. Yoshihara and T. Shiokawa : Radioisotopes **26**
(1977) 423.
- 7) Y. C. Yeh, H. Kaji, K. Yoshihara and T. Shiokawa : Radiochem.
Radioanal. Lett. **35** (1978) 17.
- 8) 葉有財 : 東北大学博士論文 (1977).
- 9) K. Saito and H. Terrey : J. Chem. Soc. (1956) 4701.
- 10) 三好達朗 : 卒業論文, 東北大学理学部化学科 (1978).
- 11) R. M. Steffen : Adv. Phys. **4** (1955) 293.
- 12) K. Yoshihara, H. Kaji and T. Shiokawa : Inorganica Chimica Acta,
in press.

IV. 加 速 器 · 測 定 器

ビーム電流測定用コア・モニターの製作

核理研

中里俊晴・早川 建・河村雅夫

中原和夫・小山田正幸

核理研のLDMには、ドーズモニターとして、SEMとファラデー・カップ(以下FCと略記)があるが、近年、厚い標的の実験が増え、現在のモニターでは、正確なドーズ測定が困難になった。即ち、厚い標的のためにビームが分散し、標的の下流にあるSEMやFCにビームが全部は入射しなくなる。コア・モニター(以下CMと略記)は、ビームの波形と位置の観測の他に、ビーム電流の測定も可能で、しかもSEMと異なりビームに影響を与えないので、標的の上流で電流の測定を行なうのに最適である。この種のCMは、核理研のBDMの他、Mainz, Saskatchewan, MIT等で実用化されている。我々は、電子線散乱実験の使用に適する、高精度・高安定でしかも広い測定範囲を持つCMの製作に着手した。今まで得られた結果をここに報告する。

§ 1. CMの原理

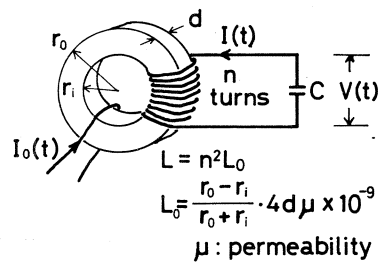
CMによる電流測定法には、CMをパルストランスとして用いて積分する方法と、CMをそのまま積分器として用いる方法がある。ここでは、雑音に強い後者の原理を使っている。

第1図の様に1回巻きのコイルに電流 $I_0(t)$ が流れると、 n 回巻きのコイルに誘導される電流 $I(t)$ は次式から求められる。

$$L \frac{d}{dt} I(t) + \frac{Q(t)}{C} = n L_0 \frac{d}{dt} I_0(t), \quad (1)$$

$$Q(t) = \int_{-\infty}^t I(t) dt. \quad (2)$$

$I_0(t)$ に幅 τ の矩形波($I_0(t) = 0 : t < 0, t > \tau, I_0(t) = I_0 : 0 \leq t \leq \tau$)を与えて、Cの両端の電圧 $V(t)$ を求めると、



第1図 原理図。

$$V(t) = \begin{cases} -\frac{I_0}{\omega n C} \sin \omega t & (0 \leq t \leq \tau) \\ -\frac{2 I_0}{\omega n C} \sin \frac{\omega \tau}{2} \cos \omega \left(t - \frac{\tau}{2} \right) & (t > \tau) \end{cases} \quad (3)$$

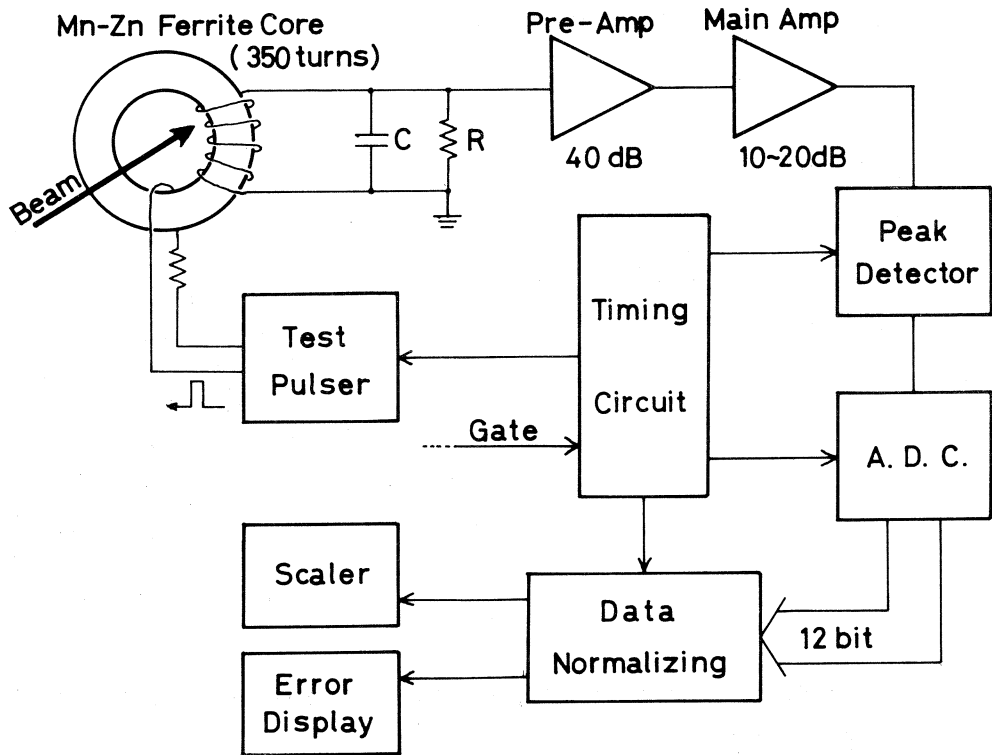
となり、 $Q_0 = I_0 \tau$ とすれば、上式は $\omega \tau \ll 1$ のとき

$$V(t) \sim -\frac{Q_0}{n C} \cos \omega \left(t - \frac{\tau}{2} \right) \quad (t > \tau) \quad (4)$$

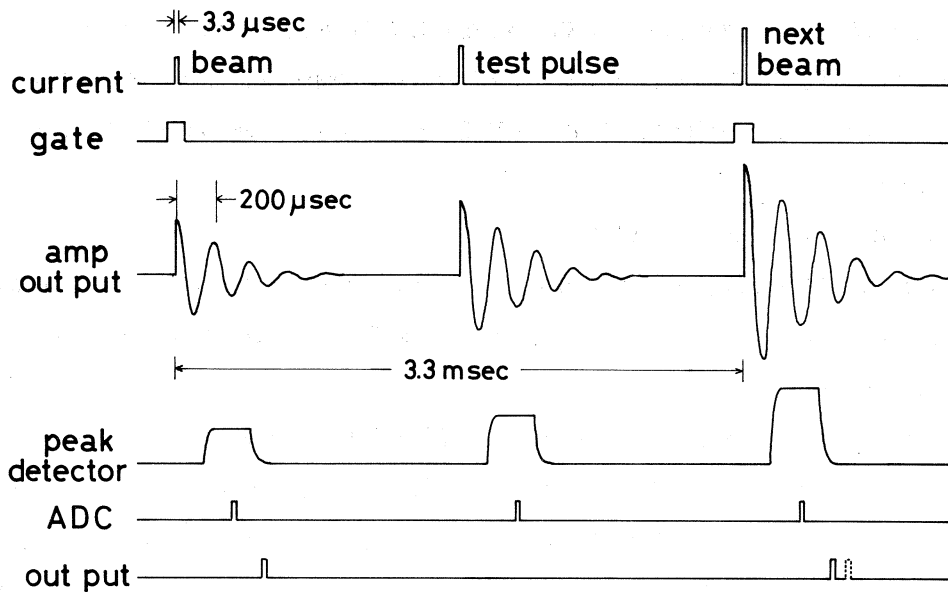
と近似できるので、 $t > \tau$ における電圧の振幅は Q_0 に比例する。 $\tau = 3.3 \mu \text{sec}$ 、 $\omega / 2\pi = 5 \text{ kHz}$ のとき、近似による誤差は 0.05% である。実際には次のテスト・パルス (2.4 参照) が来るまで、振動が十分に減衰するように適当な抵抗を並列に入れてある。

§ 2. 測定装置

第 2 図は測定系のブロック図で、測定値は処理回路でパルス数に変換して出力され、スケーラーに積算される。第 3 図はそのタイムチャートである。



第 2 図 ブロック図。

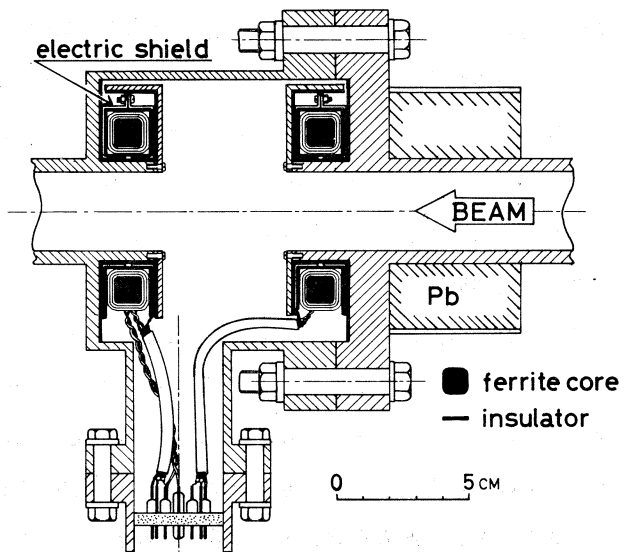


第3図 タイミング・チャート。

ビーム・パルスの測定値をテスト・パルスの測定値で割り算し、その商の数だけパルスを出力する。剰余は記憶しておき、次のビーム・パルスの測定値に加算され、再びテスト・パルスの測定値で割り算を行なう。それを繰り返して、スケーラーで出力パルスを計数する。

2.1 フェライト・コア

散乱槽の前のビームダクトを改造し、第4図の断面図の様なCM用ダクトを作った。左側のフェライトが、電流測定用CMで、コイルが350回 ($L \approx 300 \text{ mH}$) 巻かれ、静電シールドされている。太いシールド線は信号線で、より線は校正用パルス電流のための巻線である。右側のフェライトは、ビーム波形観測用のCMであるが、現在はまだ取付けていない。



第4図 CM用ビーム・ダクト。

2.2 アンプ系

プリアンプは利得 40 dB、入力換算雑音 $10 \mu\text{V}$ のものを作った。はじめ、ビームダクトのそ

ばに設置したところ、放射線のために動作点に変化して利得が低下したので、フェライト・コアから2 m程離して、鉛のブロックでシールドしたら安定な動作が得られた。メインアンプは普通のオペアンプで、利得は10～20 dBの範囲で変えられるが、遠隔操作ができないので半固定である。

2.3 ピークディテクターとADC

LC共振回路の電圧振幅を測定する方法として、サンプル・アンド・ホールドよりも回路構成が簡単になるピーク・ディテクターを用いた。この回路は、指定された時間内での入力信号の最大値を保持し、出力するもので、フェライト・コアの透磁率の変動等によって、LC共振周波数が少々動いても確実に電圧振幅を測定できる長所がある。その反面、信号よりも高周波の雑音がある場合は、実際の信号よりも常に大きな信号を出力する欠点がある。しかし、ここで使った回路のスルーレートが $1 \mu\text{V}/\text{sec}$ とあまり大きくないので、高周波雑音には追従しにくくなっている。ピーク・ディテクターの出力は、ADCで12ビットのデジタル量に変換され、デジタル処理回路に送られる。ピークディテクターとADCは、バーブラウン社の4084/25とADC 50 - 12 - BINを使用した。

2.4 テスト・パルサー

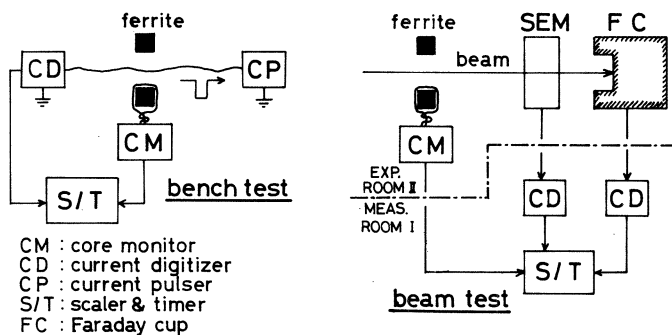
ビームのバーストの間隔は約3.3 msecなのでこの間に一定のパルス電流をCMの較正用巻線に出力して、その測定値でビーム電流の測定値の規格化を行えば、アナログ系の安定性にあまり気を使わずに、テスト・パルサーの安定性と同一安定度でビーム電流を測定できる。パルス幅 $3.3 \mu\text{sec}$ 、ピーク電流10 mAのテスト・パルサーを作成した結果、パルス1個当りの電気量は 32.98×10^{-9} Coulomb (25°C)、温度依存性は200 ppm/°C (10～40°C)、個々のパルスのばらつきは0.02%の性能が得られた。

2.5 処理回路

この回路の機能は、①ビーム電流の測定値を、テスト・パルス電流の測定値で規格化し、データをパルス数にして出力する。②電流がCMの測定範囲を越えた場合に、オーバーフローの表示をする。③テスト・パルスの測定値が、指定された正常な範囲内にあるか否かを監視し、異常時には警告を表示して暴走を防ぐ。④2進表示のADCの出力を10進数に変換して表示する。⑤データを内部カウンターで計数して表示する。となっており、④⑤は調整や保守ための考慮である。

§ 3. 実験と結果

第5図に実験方法を示す。

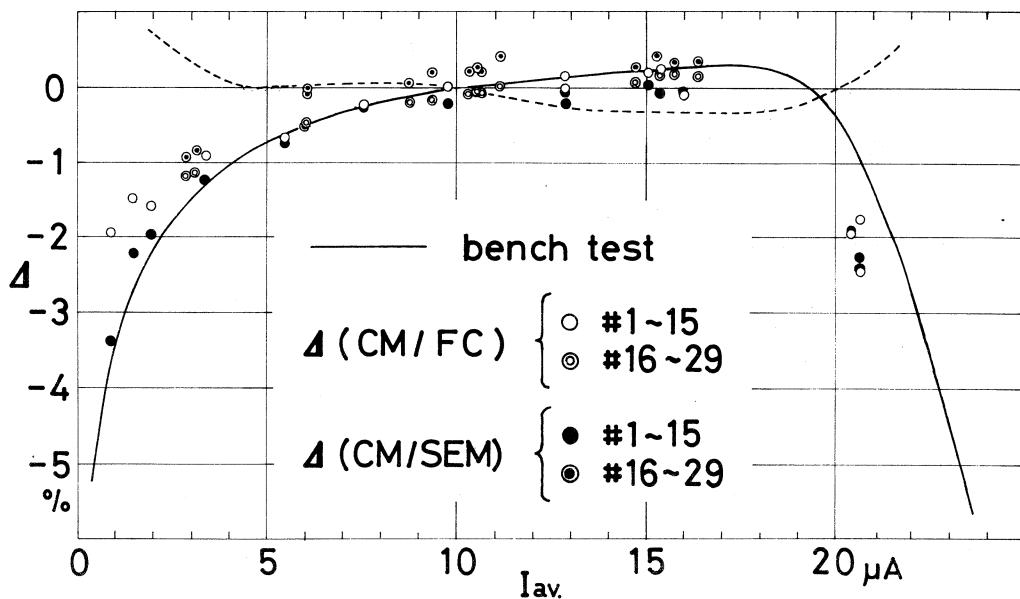


第5図 実験方法。

3.1 電流パルサーによる実験

電子ビームの代りに、電流パルサーで直線性の試験を行なった。このパルサーは、テスト・パルサーと異なり、パルス電流が可変で、個々のパルスのばらつきは最大0.2%と安定である。

直線性が良ければ、CMの計数とCM内を通過した全電荷の比 ρ は、パルスの平均電流 I_{av} によらず一定となるはずである。第6図の実線は、 $\Delta \equiv (\rho(I_{av}) - \rho_0) / \rho_0$ の測定結果である。但し ρ_0 は $I_{av} = 10.0 \mu\text{A}$ の時の ρ の値で、 $\rho_0 = 30.33 \text{ counts}/\mu\text{Coulomb}$ である。 $I_{av} <$



第6図 平均電流と直線性の歪。

5 μA で Δ が小さくなっているのは、ピーク・ディテクターのオフセットが約10mVあるため、 $I_{\text{av}} > 20 \mu\text{A}$ で小さくなるのは、ピーク・ディテクターのスルーレートが小さいため、大振幅の電圧変化に追従できなくなるからである。ピーク・ディテクターの特性を測定して、実線の測定値を補正すると破線の様になる。従って5 kHz, $\pm 10\text{V}$ の入力に対して十分な直線性が得られるピーク・ディテクターを使用すれば、CMの直線性を改善できると思われる。

3.2 電子ビームによる実験

200 MeV の電子ビーム電流を、CM, SEM, FCで測定し、 Δ と I_{av} の関係を求めた結果が第6図の各測定点で、#はデータ番号を表している。但し、ビーム電流は変動するので、FCで測定した電荷を、測定時間で割ったものを I_{av} とし、 ρ_0 は $I_{\text{av}} = 9.76 \mu\text{A}$ の時の $\rho(I_{\text{av}})$ である。

3.2.1 電流パルサーによる実験との比較

ビーム電流 I が変動する系で、 T 秒間電流の測定を行なって求めた Δ の値を $\Delta_{\text{meas}}(I_{\text{av}})$ とすれば、簡単な計算により電流変動による効果として、次の関係式が得られる。

$$\Delta_{\text{meas}}(I_{\text{av}}) \approx \Delta(I_{\text{av}}) + (d'(I_{\text{av}})/I_{\text{av}} T) \int_0^T (I - I_{\text{av}})^2 dt \quad (5)$$

但し $\Delta(I_{\text{av}})$ は、第6図の実線と一致する関数で、

$$d'(I_{\text{av}}) = \frac{d}{dt} \Delta \Big|_{I=I_{\text{av}}}, \quad I_{\text{av}} = \frac{1}{T} \int_0^T I dt \quad (6)$$

である。故に $\Delta_{\text{meas}}(I_{\text{av}}) - \Delta(I_{\text{av}})$ は、 d' と I の変動の偏差に比例するから、 $|d'|$ が大きき $I_{\text{av}} < 5 \mu\text{A}$ と $I_{\text{av}} > 20 \mu\text{A}$ では、実線からそれぞれ上と下にずれる。このことを考えれば、実際のビームによる実験の結果は、電流パルサーでの実験結果を非常に良く再現していると言える。

3.2.2 FCについて

CM/FCの ρ_0 は $I_{\text{av}} = 9.76 \mu\text{A}$ のとき $\rho_0 = 29.79 \text{ counts} / \mu\text{Coulomb}$ であり、電流パルサーによる値より約1.8%小さい。これは電流の変動による効果を考慮に入れてもなお大きく、①FCにビーム電流が全部入射していない。②FCから2次電子が逃げ出している。③FC内やケーブル等の絶縁が不完全である。④電流測定器に誤差がある。等の理由が考えられるが、第6図で I_{av} が小さい時の#1~15のCM/FCはCM/SEMよりも実線から大きくずれていることから、電流の大きさに依存する③の理由が最も可能性が強い。

3.2.3 SEMについて

CM/FCは#1~29全部がほぼ同じ線上に並んでいるのに対して、CM/SEMは#1~15と#16~29との2つの組に分離している。これは#16の点を測定している時、SEMの効率が突然、約0.4%程低下したと考えるのが妥当で、今まで知られなかった現象である。

§ 4. まとめ

前項3.1の結果から、ピーク・ディテクターが改善されれば、直線性がかなり良くなる見通しがあった。また、直線性が良くないにもかかわらず、再現性が良いことから、安定性が良いことが確かめられた。それに対して、FCでの測定値に I_{av} 依存性が多少あることと、SEMの効率が安定ではないことが分り、精度の良いCMの必要性が更に強調された。しかし、小さな電流でも測定できる様にする事は、S/N比の改善の問題として今後に残されている。

最後に、磁性体のこと等の御助言を与えて下さいました鳥塚賀治教授に、実験に協力していただいた伊藤廣平氏、ES、(r , π)グループの皆様に、更に回路や工作の指導をして頂いた計測、マシングループの皆様に厚く感謝の意を表し、結びと致します。

電子散乱用多線比例計数管(MWPC) (II)

核理研

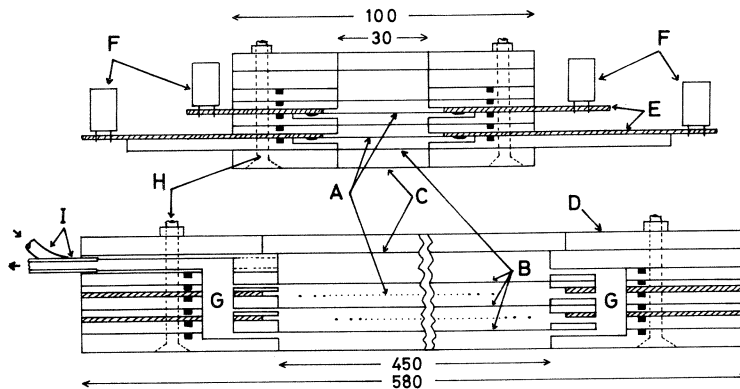
河村雅夫・小山田正幸・中原和夫

§ 1. 序

先に電子散乱用多線比例計数管(MWPC)の試作品について報告したが¹⁾その後大型(192チャンネル, 2層)のMWPCを製作し, LDM(二重収斂型電磁スペクトロメーター, $r_0 = 1\text{ m}$, $\theta = 2\sqrt{2}\pi/3$)に装着してそのテストを行なった。これは, 大きさを除いて試作品とほぼ同じ構造を持ち, 信号検出にLeCroy社のPCOS IIチェンバー・カードを用いているのも同様であるが, MWPC用データ処理装置を新たに製作した。これによって層間の同時計数及び斜め入射の処理が可能になり, より多くの情報が得られるとともに, 運動量分解能が向上する事が分かった。

§ 2. 構造

第1図にMWPCの構造を示す。本体の枠材はガラスエポキシ板, 補強枠はステンレスである。本体は, 信号線面2枚, 陰極面3枚, ガスシール面2枚で, 2層のMWPCを形成してい



第1図 MWPCの断面図。

A: 信号線, B: 陰極, C: ガスシール窓, D: ステンレスの補強枠, E: プリント基板, F: チェンバー・カードの入力コネクタ, G: ガスポート, H: 組み立て用ボルト, I: ガスの入口及び出口のパイプ。図中の長さの単位はmmである。

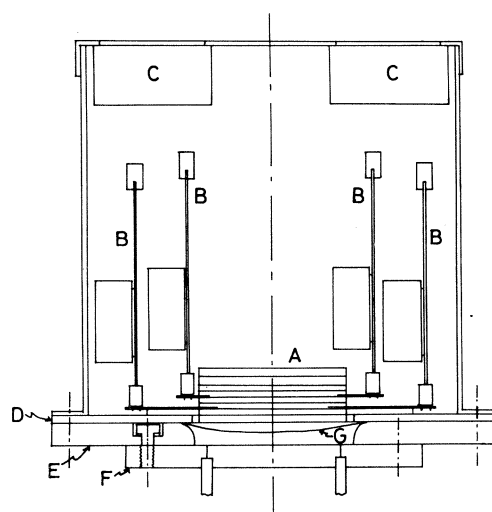
る。信号線面は、パターンをエッチングした1.6 mmのガラスエポキシ・プリント基板と、2.4 mmのガラスエポキシ板とをアルルダイトで接着し、4 mmの厚さにしたもので、直径30 μm の金メッキ・タングステン線を2 mm間隔で192本張り信号線としている。信号線の外側には電場補正用として、信号線と同じものを6本ずつ、さらに外側には200 μm のスズメッキ線を3本ずつ、それぞれ張ってアース電位に落してある。これらの線はプリント基板のパターンに半田付けで固定され、信号線はパターンを通じて同じ基板上的72ピンのコネクタ（チェンバー・カードの入力コネクタ）に接続されている。チェンバー・カードはこのコネクタに直接取り付け、周囲の電氣的雑音を拾わないよう配慮した。

陰極面（高圧面）は、4 mmのガラスエポキシ板に、両面アルミ蒸着の12 μm のマイラーを張って陰極としたものである。信号線と陰極との間隔は4 mmである。ガスシール面は、6 mmのガラスエポキシ板に窓として40 μm のマイラーが張ってあり、ガスの入口及び出口のポートが付いている。ガスはここから各面のガスポートを通して各層を並列に流れる。面と面の間のガスシールはネオプレンゴムである。ガスは、純アルゴン、アルゴン97.5%とフレオン13 B1 2.5%の混合ガス、イソブタンの3種を使用時に混合して用いた。流量（ cm^3/min ）はそれぞれ、（A）10/10/10（フレオン0.8%）、（B）15/5/10（フレオン0.4%）とした。

第2図はMWPC用ダクト（LDMの出口）に取付けられる。文献1を参照）に取付けた様子である。チェンバー・カードは電力の消費が多く（1枚当たり約10 W）、かなりの熱を発生する。そのため小型のファンを6個用いて強制空冷している。

チェンバー・カードは1枚で32チャンネルであるから、192チャンネル、2層では12枚必要であるが、今回は都合により1層につき4枚、全体で8枚の実装となっている。残り4枚分は、抵抗のみを付けたダミー基板が付いている。このため192チャンネルのうち、チャンネル番号で65から192までが有効である。

チェンバー本体の諸パラメーターを、第1



第2図 MWPCシステムの組立図。

A：MWPC本体，B：チェンバー・カード，C：冷却用ファン，D：ステンレスの枠で，MWPCはこれに固定される。E：FのMWPC用ダクトの合フランジ，G：250 μm のマイラー窓で真空を止めている。

表にまとめておく。

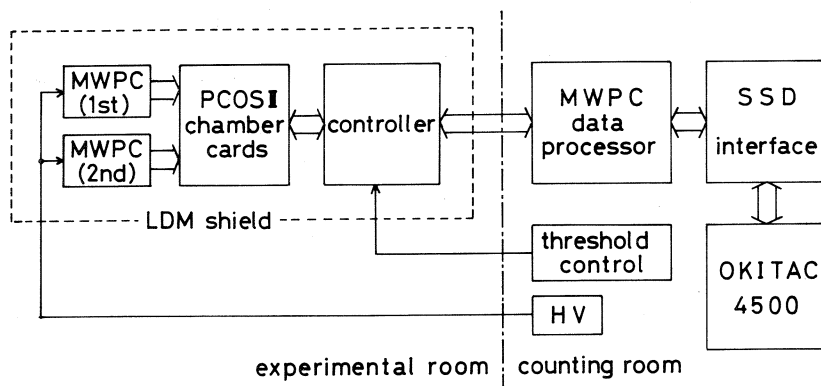
第1表 チェンバー・パラメーター。

有効面積	30 × 384 mm ²
信号線	30 μm Au-タングステン
信号線間隔	2 mm
“ 長さ	40 mm
陰 極	12 μm Al 両面蒸着マイラー
陰極間隔	8 mm

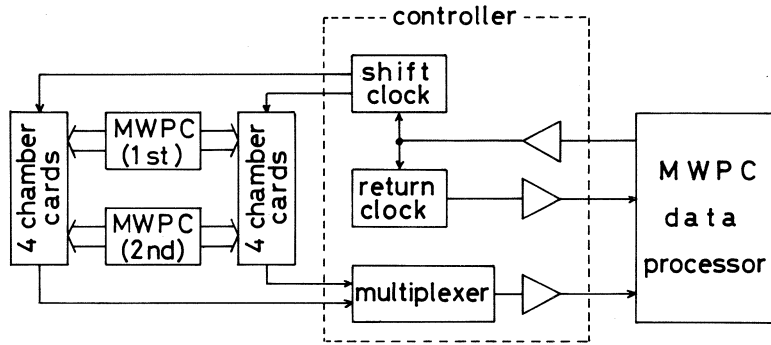
§ 3. 測定系

第3図に測定系のブロック図を示す。第4図は信号線とチェンバー・カード及びその制御回路の接続を、信号の流れを中心に書いたものである。信号線は1本おきに左右のチェンバー・カードに振り分けられており（この方がプリント・パターンが作りやすい）、信号は増幅、波高弁別、デジタル化されてチェンバー・カード内のシフト・レジスターに入る。リニアックのビーム・バースト後、制御回路は左右のチェンバー・カードから交互にデータを読み出し、1本の直列データとして、測定室に置かれているMWPC用データ処理装置に転送する。

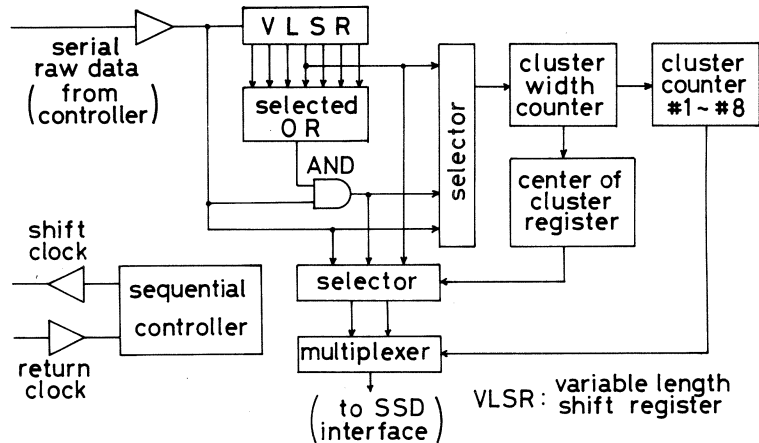
第5図はデータ処理装置のブロック図である。MWPCでは、粒子が斜めに入射すると一般に連続する複数の信号線に信号が出る。LDMに取付けた場合の入射角は56.5°であり、斜め入射による分解能の低下が起きる。これを解決するには、連続する複数の信号の、中心のもののみ有効とする処理を行なえばよい。第5図のデータ処理装置は、この処理を行なう回路と2



第3図 測定系のブロック図。



第4図 チェンバー・カードからのデータの読み出し。
チェンバー・カードの内部については文献1を参照の事。



第5図 データ処理装置のブロック図。

層の同時計数のための回路から成る。まず同時計数は次の様に行なわれる。制御回路からの直列データ転送は、2層目のデータが先なので、これを一旦シフト・レジスターに蓄えておき、1層目のデータが転送されてきた時これとシフト・レジスターの出力との論理積を取れば同時計数のデータが得られる。シフト・レジスターの長さは128ビット必要であるが、実際は可変長になっていて、1層目と2層目の対応するデータをずらす事が可能である。また、LDMの焦点面は1層目の信号線面にあるため2層目では粒子軌道は広がりを持つ事を考慮して、シフト・レジスターからは最後の7ビット分の出力が取り出されており、これらから任意に選択したものの論理和を同時計数に使用する様になっている。

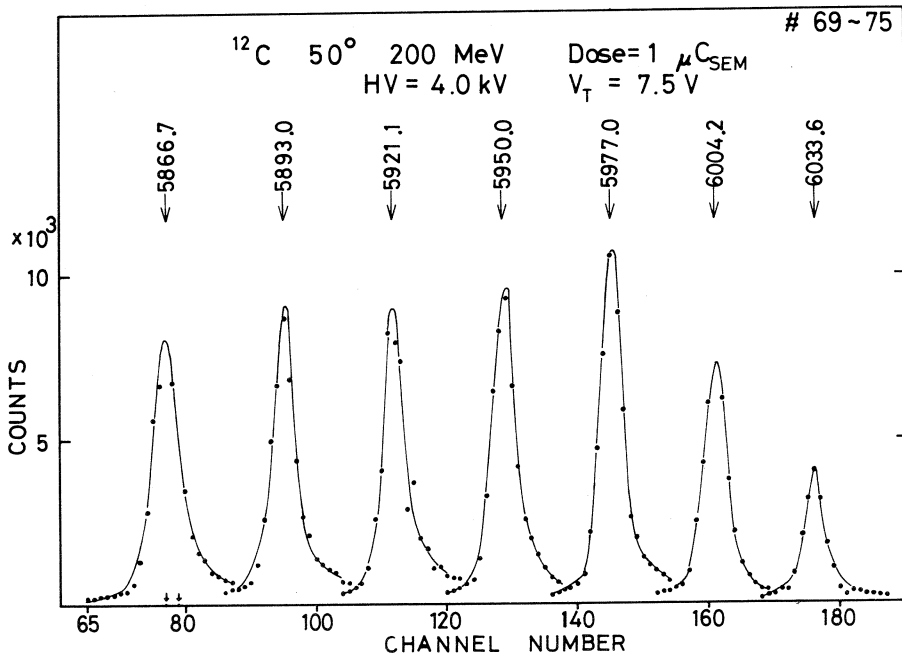
こうして得られた同時計数、あるいは1層目、2層目のデータのうち、ひとつを選択して前述した処理を行なう事ができる。この処理はデータの転送に同期して行なうもので、連続して

現われる信号（クラスターという）がデータ中にあればその数をカウントし、中心の位置のみに信号があるデータを作り出す。ただしクラスターの大きさは1から7までの範囲で指定する事ができ、指定のない場合及び8以上の場合は上記のデータは作られない。またクラスターの大きさ（8以上は8と見なされる）ごとのカウンター（#1～#8）があって、指定の有無にかかわらずクラスターが現われるごとにその回数がカウントされる。

以上の様にして得られたデータは、順次計算機（OKITAC-4500）に送られるが、SSDインターフェイスを借用しているので転送速度に制限がある。このため、1層目、2層目、同時計数の各データ、及びこれらのうちいずれかの処理データのなかから2種類を選択して交互に計算機に転送している。クラスター・カウンターは処理の実行の有無に関係なく作動し、この内容は上記の選択された2種類のデータの後に転送される。計算機への格納はアドワン・チャンネルを通して行なわれ、集積されたデータはCRTで表示される。また一回の測定ごとに紙テープ、ライン・プリンター、磁気ディスク等に出力する事ができるようになっている。

§ 4. 測定結果

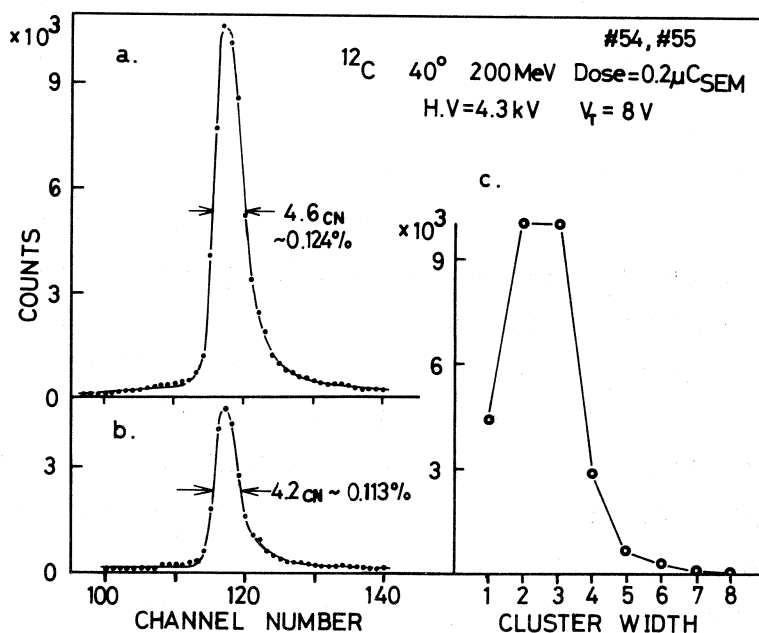
測定は ^{12}C 、 BeO の標的を用い、入射電子エネルギー200 MeVで行なった。第6図以下



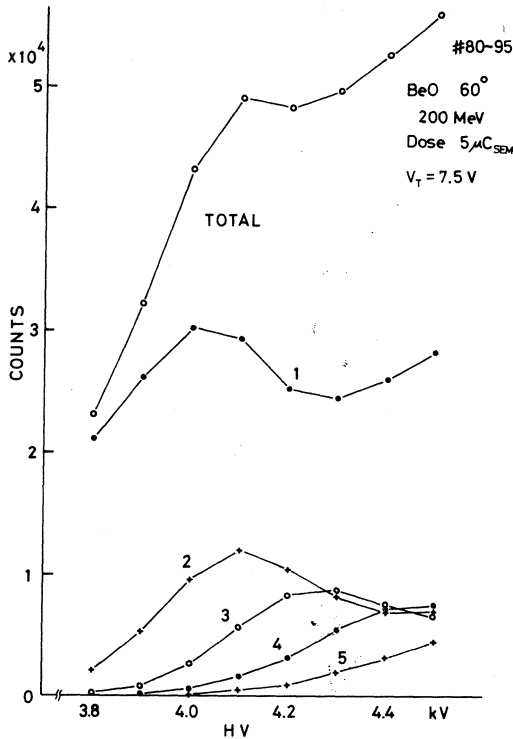
第6図 ^{12}C の弾性散乱ピーク。各ピークの上の数字はLDMの磁場をRotating Coil法で測定した値で、精度は約0.1%である。パラメーターHVはMWPCの印加電圧、 V_T はチェンバー・カードの入力しきい値制御電圧（文献1を参照）。

に結果を示す。第6図は散乱角 50° で ^{12}C (106.7 mg/cm^2) の弾性散乱ピークを、LDMの磁場を約 0.5% ずつ変えて7回測定したもので、1層目の生データ(中心出しの処理をしていないデータ)である。チャンネル番号の大きい方(これは散乱電子の運動量の小さい事に対応する)で計数が少ないのはLDMの出口のスリットの影響である。チャンネル番号の小さい方で系統的に計数が少なくなっているのはLDMの特性で、運動量の大きい方ではMWPCへの入射角が大きくなり、隣り合うチャンネルで測定される運動量の間隔が小さくなるからである。従って半値幅は広がっており、ピーク全体では計数の差は少ない。第6図から、中心(96チャンネル目)付近では上記の運動量間隔は約 0.027% と計算される。

第7図は、散乱角 40° で ^{12}C の弾性散乱ピークを同時計数で測定した結果で、この時のビームのエネルギー分解能は約 0.1% (スリット SA II = 2.7 mm) である。中心出しの処理をする事によって、分解能が向上している。また、cのクラスタの分布から、1個の入射電子によって2, 3本の信号線に信号が出ている事が分かる。この分布は1層のみのデータでも同様であった。なお、同時計数は§3で述べた機能により2層目の対応するチャンネルとその両隣りとの和を用いており、処理はクラスタの大きさを1から7まで全て指定したもので、以下特に断わらない限り同様である。



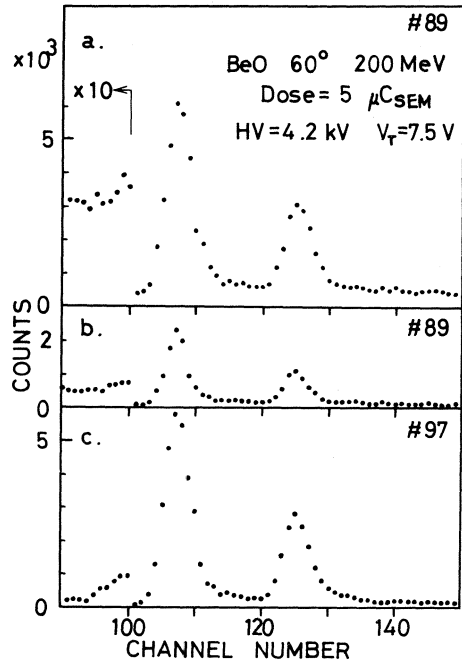
第7図 a: ^{12}C の弾性散乱ピークを同時計数で測定した結果, b: aと同じ測定で中心出しの処理をしたもの, c: このときのクラスタの分布。



第8図 高圧対計数の変化。数字はクラスターの大きさを表わす。大きさ1が非常に多く、高圧4.3 kVでも全体のほぼ半分であり、第7図cとは異なっている。

散乱角が大きくなるとクラスターの分布はかなり様子が異なってくる。第8図は散乱角60° (標的は BeO) で MW PC の印加高圧を変えて測定したもので、1層目のクラスターの大きさごとの計数である。第9図には高圧4.2 kVの時のスペクトルを、a. 1層の生データ、b. aの処理で大きさ1のクラスターを落したもの、c. 同時計数の生データ、と3通りを示した。aではバックグラウンドがかなり多いが、b及びcでは少なくなっている。特にcではいちじるしい。この事から次の様に考える事ができる。(1)バックグラウンドは入射角が小さく、同時計数にはかからない。またクラスターの大きさは1が多い。(2)従って第8図で大きさ1のクラスターが多いのは、相対的にバックグラウンドが増加しているためである。このように、バックグラウンド低減には同時計数及び大きさ1のクラスターを落した処理が有効であるが、散乱角が90°程度になると十分ではなかった。

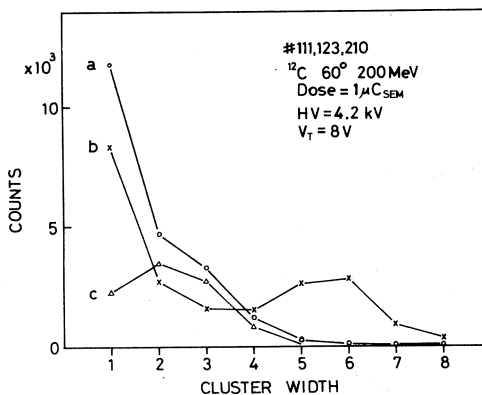
以上の結果は全て混合ガス(A)(フレオン13B1 0.8%)を使用したものである。第10図に混合ガス(A)と(B)(フレオン13B1 0.4%)の比較を示した。¹²Cの散乱角60°、弾性散乱付近での測定結果である。この図のaでは分かりにくい、第7図cで2~3にピーク



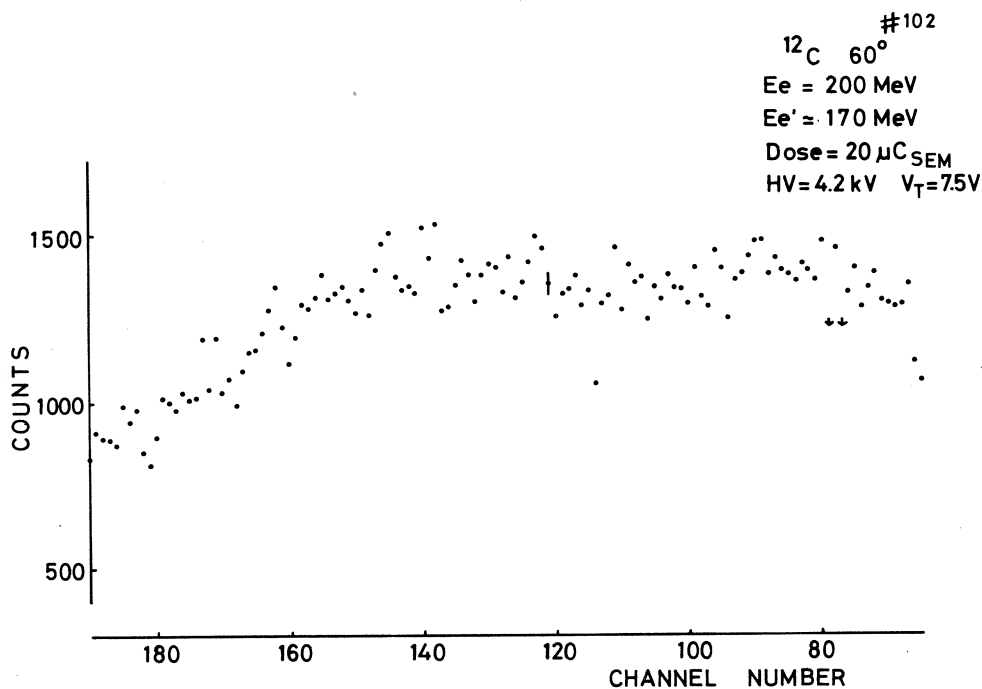
第9図 第8図におけるスペクトルの例。二つのピークは右が⁹Be、左が¹⁶Oの弾性散乱ピークで、¹⁶Oのピークの左側はバックグラウンドと考えてよい。

クがあったのが、この図のbでは5~6がピークになっている。これはフロン13B1が信号線の有感領域を制限するのに大きな効果がある事を示している。分解能の点からは(A)の混合ガラスの方が良いと思われるが、(B)についてのデータはまだ十分でなく、バックグラウンド対策には(B)の方が良い可能性もある。

第11図は散乱角60°で ^{12}C の励起エネルギー30MeV付近を測定したもので、この付近はほとんど構造がない事から、各チャンネルの相対的計数効率が表われていると思われる。使用したガスは(A)である。



第10図 クラスターの大きさごとの計数を、ガスを変えて測定したものの。a: ガスを(A)での1層目のデータ、b: ガスを(B)に変えたもの、c: aと同じ条件での同時計数のデータである。



第11図 ^{12}C の、励起エネルギー30 MeV 付近のスペクトルを測定した結果。1層目の生データを示した。中央の縦線は統計誤差である。

§ 5. 結 び

今回製作したMWPCは、測定条件によっては実用になると思われるが、最近では低バックグラウンドを要求される実験が多く、この点についてさらに検討しなければならない。文献1で触れたチェレンコフ・カウンターについては、今回の実験ではテストできなかった。前回問題であった電氣的雑音(これは主にクライストロンが発生源と思われる)は、チェンバー・カードをMWPCに直接取付ける事でやや少なくなったが、まだ十分ではなくシールドを完全なものにする必要がある。今後これらの対策を施しながら、種々の条件で使用し、データを集積してより実用性の高い測定器にしていく予定である。

参 考 文 献

- 1) 河村雅夫, 小山田正幸, 中原和夫: 核理研研究報告 **10** (1977) 295.

V. 加 速 器 稼 働 状 況

昭和53年度前期マシン報告

核理研マシングループ

菅原真澄・浦沢茂一

今野収・一戸隆・栗原亮

根本重伸・柴崎義信

○概況

6月12日の地震による被害は幸いにも軽微でマシン自体には損傷箇所は殆んどない。しかし、その後の電力、水道事情の悪化のため長期間マシン運転中止を余儀なくされ、更に再開後も、ビーム偏向系、実験装置の調整に時間をとられ、共同利用を開始できたのは6月26日であった。

地震以外では、マシンに特別な事故はなかった。特に真空系の改善に伴い、真空リーク事故が減少したため、修理のための工事日数が少なくて済み、数日の繰越しで共同利用の割当日数を消化することができた。

○マシン運転状況

共同利用日	77日(内、昼夜運転33日)
マシン停止日	23日(休日、停電日を除く)
工事日	38日
定期点検	6日

○改造工事

- (1) I系偏向系と第1実験室内ビームダクトを切離すためのゲートバルブを新設
- (2) 加速管列補助排気装置(ターボ・モレキュラー・ポンプ)をA部、B部に各1台設置
- (3) クライストロン冷却用ベーパーダインのコンデンサー(4号機、5号機用)更新
- (4) 大電力移相器の更新(B8, B11)
- (5) A5加速管更新
- (6) クライストロン・パルサー(3号機)更新
- (7) アナライザー電源、改造
- (8) 電磁石電源冷却系新設

VI. 論 文 リ ス ト

論 文 リ ス ト

核理研共同利用の成果を核理研研究報告以外の学術雑誌に掲載された論文（昭和52年1月～12月）の題目を集録しました。

I 原子核物理

1. Electroexcitation of Giant Multipole Resonances in ^{208}Pb .
M. Sasao and Y. Torizuka: Phys. Rev. **15C** (1977) 217.
2. Electroexcitation of Giant monopole and Quadrupole Resonances in ^{181}Ta .
H. Miura and Y. Torizuka: Phys. Rev. **16C** (1977) 1688.
3. Electroexcitation of Rotational States in ^{23}Na .
Y. Okazaki, M. Kawamura, K. Takayama, K. Hayakawa,
K. Nakahara and M. Oyamada: *Proc. Intern. Conf. on Nuclear
Structure, Tokyo, 1977*, edited by the Organizing Committee
(International Academic Printing Co. Ltd., Tokyo, 1977) p. 200.
4. Electron Scattering from ^{50}Ti .
A. Hotta, K. Hayakawa, Y. Okazaki, K. Takayama,
M. Kawamura and M. Oyamada: *ibid.* p. 244.
5. Electron Scattering Study of Low-Lying Levels in ^{52}Cr .
K. Hayakawa, M. Oyamada, Y. Okazaki and Y. Torizuka:
ibid. p. 255.
6. Electroexcitation of ^{58}Ni .
T. Saito and K. Itoh: *ibid.* p. 266.
7. Photoprotons from ^{44}Ca , ^{45}Sc and ^{46}Ti .
S. Oikawa and K. Shoda: Nucl. Phys. **A 277** (1977) 301.
8. The Chromium Photoneutron Cross Section.
J. Weise, M. N. Thompson, K. Shoda and H. Tsubota: Aust.
J. Phys. **30** (1977) 401.
9. T_{γ} Giant Resonance in ^{142}Nd via the Reaction $^{142}\text{Nd}(e, e'p)$.
T. Saito, S. Oikawa, K. Shoda, M. Sugawara, H. Miyase

- and A. Suzuki: Phys. Rev. **C 16** (1977) 958.
10. Photodeuteron Reactions on ${}^6\text{Li}$ and ${}^{14}\text{N}$ and Cluster-Model.
H. Taneichi, H. Ueno and K. Shoda: *Proc. Intern. Conf. on Nuclear Structure, Tokyo, 1977*, edited by the Organizing Committee (International Academic Printing Co. Ltd., Tokyo, 1977) p. 141.
 11. A Systematic Study of Photonuclear Cross Sections in the $if_{7/2}$ shell.
M. N. Thompson, R. E. Pywell, J. I. Weise, R. Farmer, J. Norbury, K. Shoda, M. Sugawara, H. Tsubota, T. Saito, H. Miyase, J. Uegaki, H. Ohashi, T. Tamae and T. Urano: *ibid.* p. 231.
 12. Photoalpha reaction of ${}^{46}\text{Ti}$, ${}^{56}\text{Fe}$, ${}^{60}\text{Ni}$, ${}^{64}\text{Zn}$ and ${}^{90}\text{Zr}$.
T. Tamae, T. Urano and M. Sugawara: *ibid.* p. 239.
 13. Photoproton Decay Mode through Resonances at IAS of Spin-Flip and Non-Spin-Flip E1 Type.
K. Shoda and J. Uegaki: *ibid.* p. 372.
 14. $T_{>}$ Giant Resonance in ${}^{142}\text{Nd}$.
T. Saito, K. Shoda, M. Sugawara and H. Miyase: *ibid.* p. 373.
 15. Energy Distributions of Pions from $(e, e'\pi^+)$ Reaction on ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$, ${}^9\text{Be}$, ${}^{12}\text{C}$, ${}^{27}\text{Al}$ and ${}^{89}\text{Y}$.
K. Shoda, M. Yamazaki, K. Nakahara and H. Ohashi: *ibid.* p. 800.
 16. ${}^{12}\text{C}(\gamma, \pi^+)$ Reaction Relating to Low-Lying States in ${}^{12}\text{B}$.
K. Shoda, H. Ohashi and K. Nakahara: *ibid.* p. 801.
 17. Angular Distribution of Photopions from ${}^{16}\text{O}(e, e'\pi^+)$ ${}^{16}\text{N}$.
B. N. Sung, K. Shoda, M. Yamazaki, K. Nakahara and H. Ohashi: *ibid.* p. 802.
 18. ${}^{12}\text{C}(e, e'\pi^+)$ Reaction Leading to Low-Lying States in ${}^{12}\text{B}$.
K. Shoda, H. Ohashi and K. Nakahara: Phys. Rev. Lett. **39** (1977) 1131. Errata, Phys. Rev. Lett. **40** (1978) 1055.

II 物性物理

1. Structure of Liquid and Amorphous Selenium by Pulsed Neutron Diffraction Using an Electron LINAC.
K. Suzuki and M. Misawa: Inst. Phys. Conf. Ser. **30**(1977) 531.
2. A Proposed Structure Model for Amorphous Pd_{0.8} Si_{0.2} Alloy.
T. Fukunaga, T. Ichikawa and K. Suzuki: *Amorphous Magnetism II* edited by R. A. Levy and R. Hasegawa (Plenum Press, 1977) p. 521.
3. Time-of-Flight Pulsed Neutron Diffraction of Liquids Using an Electron LINAC.
K. Suzuki, M. Misawa, K. Kai and N. Watanabe: Nucl. Instrum. and Methods. **147**(1977) 519.
4. Structure of Chain Molecule in Liquid Selenium by Time-of-Flight Pulsed Neutron Diffraction.
M. Misawa and K. Suzuki: Trans. JIM **18**(1977) 427.
5. The Structure of NO₃⁻ in Molten Monovalent Metal Nitrates by Pulsed Neutron Diffraction.
K. Suzuki and Y. Fukushima: Z. Naturforsch. **32a**(1977) 1438.

III 放射化学

1. Multielement Determination in Tobacco Leaves by Photon Activation Analysis.

N. Sato, T. Kato and N. Suzuki: J. Radioanal. Chem. **36**
(1977) 221.

2. Multielement Analysis of Deep-Sea Sediments by Photon Activation.

T. Kato, N. Sato and N. Suzuki: Bull. Chem. Soc. Japan
50(1977) 1930.

3. Appearance Energies of Indium Complex Compounds Determined by the $^{115}\text{In}(\gamma, \gamma')$ $^{115\text{m}}\text{In}$ Reaction.

K. Yoshihara, A. Fujita and T. Shiokawa: J. Inorg. Nucl.
Chem. **39**(1977) 1733.

4. Synergistic Extraction of Uranyl Thenoyltrifluoroacetate with Trioctyl Phosphine Oxide.

K. Akiba: J. Radioanal. Chem. **36**(1977) 153.

5. Preparation of Carrier-free $^{69\text{m}}\text{Zn}$ by the $^{71}\text{Ga}(\gamma, \text{pn})$ Reaction.

M. Yagi and K. Kondo: Radiochem. Radioanal. Lett. **30**
(1977) 173.

6. Preparation of Carrier-free ^{47}Sc by the $^{48}\text{Ti}(\gamma, \text{p})$ Reaction.

M. Yagi and K. Kondo: Int. J. Appl. Radiat. Isotope **28**
(1977) 463.

7. New Irradiation System for Photon Activation Analysis by Electron Linear Accelerator.

M. Yagi and K. Kondo: J. Radioanal. Chem. **36**(1977) 36.

8. Preparation of Uranium-230 as a New Uranium Tracer.

T. Hashimoto, K. Kido and T. Sotobayashi: Radiochem.
Radioanal. Lett. **28**(1977) 385.

9. 加速器によるラジオアイソトープの製造(I).

塩川孝信, 吉原賢二, 八木益男, 近藤健二郎: Radioisotopes **26**
(1977) 57.

10) 加速器によるラジオアイソトープの製造(II)

塩川孝信, 吉原賢二, 八木益男, 近藤健次郎: Radioisotopes **26**
(1977) 63.

核理研研究報告 第11巻 第2号

1978年12月発行

発行所 東北大学理学部附属原子核理学研究施設
仙台市富沢金山1 (郵便番号982)
電話 0222-45-2151 (代)

印刷所 株式会社 東北プリント
仙台市立町24番24号
TEL (63) 1166 (代)

RESEARCH REPORT OF
LABORATORY OF NUCLEAR SCIENCE
TOHOKU UNIVERSITY

Volume 11 Number 2 December 1978

Laboratory of Nuclear Science,
Tohoku University,
1, Kanayama, Tomizawa, Sendai 982, Japan.