

氏名・(本籍)	工 藤 博 司
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 3 4 0 号
学位授与年月日	昭和 46 年 12 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最終学歴	昭和 42 年 3 月 東北大学大学院理学研究科 (修士課程) 化学専攻修了
学位論文題目	The Solid-State Chemical Studies of Nuclear Recoil and Subsequent Behavior of Recoil Atoms in the Selected Metal complexes (二, 三の金属錯体における核反跳および反跳 原子の挙動に関する固体化学的研究)
論文審査委員	(主査) 塩 川 孝 信 教 授 齋 藤 一 夫 教 授 田 中 信 行 教 授 吉 原 賢 二

## 論 文 目 次

第一章	緒 論
第二章	"Appearance Energy" および反跳生成物の収率のエネルギー依存性
第三章	反跳生成物の収率の中性子線量依存性
第四章	反跳生成物の収率におよぼす結晶および結晶表面の物性的因子の影響
第五章	化学的性質の異なるフタロシアニン分子の間での反跳原子の化学的挙動の比較
第六章	フタロシアニン錯体における反跳原子の化学的挙動におよぼす照射前処理の効果
第七章	中性子照射した $\alpha$ -銅フタロシアニン中での反跳原子の熱アニーリング反応に見られる結晶形転移の効果
第八章	固体金属錯体における反跳原子の化学的回復過程についての熱力学的取扱
第九章	結 語

# 論文内容要旨

## 第一章 緒 論

核変換によって生ずる反跳原子は、変換の際に放出される高いエネルギーの一部を得て、通常の化学変化では得られないような高い運動エネルギーを有し、また電子的に励起された状態にある。このような原子の反応を研究する領域は、一般に「ホットアトム化学」と呼ばれている。無機化合物あるいは金属錯体を対象とした研究では、凝縮相、特に固相での研究が中心になっており、反跳原子が過剰のエネルギーを失う過程で、周囲の原子または分子と反応し、最終的に安定化された化学形に落ちつくまでの過程を明らかにすることに重点が置かれている。

本研究では、固相における反跳現象を解明する目的で、二三の金属錯体を対象に、固体化学的観点に立って、反跳原子の化学的挙動に影響を及ぼす因子について検討した。反跳エネルギー、中性子線量、結晶の物性、試料の化学的性質、結晶欠陥、放射線および結晶形転移の効果などについて新たな知見が得られた。

## 第二章 Appearance Energy および反跳生成物の収率のエネルギー依存性

エチレンジアミンテトラアセタトインジウム ( $\text{Na InY} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) をターゲットとし、電子線線型加速器を用いる  $^{115}\text{In}(\gamma, \gamma')^{115\text{m}}\text{In}$  反応を利用して、反跳エネルギーを数 eV から 500 eV の範囲で変化させ、反跳原子の収率と反跳エネルギーの関係について検討した。反跳効果によって錯体から遊離してくる  $^{115\text{m}}\text{In}^3+$  イオンの収率は約 60 eV のしきい値 (「appearance energy」と名付けた) を境にして急激に増加し、200 eV を越えるとはほぼ一定の値となることが判明した。この値を固体物理学で問題とされている「displacement energy」との関連で考察を加えた。液相について得られた結果との比較から、固相における反跳原子の反応は、反跳飛程と密接な関係を有することがわかった。

## 第三章 反跳生成物の収率の中性子線量依存性

$^{115}\text{In}(n, \gamma)^{116\text{m}}\text{In}$  反応に着目し、クロロ(クロロフタロシアニナト)インジウムをターゲットとして、原子炉内中性子照射にもなり種々の効果について検討を加えた。ターゲットをドライアイス温度 ( $-78^\circ\text{C}$ ) で照射した場合に得られる見掛の初期リテンションを、中性子線量 ( $nvt$ ) の関数としてプロットしたところその値は  $nvt$  の増加とともに増加し、

$$d(R_p - R) / dt = -k n v t (R_p - R)^2$$

という関係にあることがわかった。ここで、 $R_p$  は見掛の初期リテンションのプラトー値、 $R$  は各  $nvt$  における見掛の初期リテンション、 $k$  は定数である。この関係式を用いて原子炉内での各種アーニリング効果を差し引いた初期リテンションに相当する値を求めることができた。低温 ( $-78^\circ\text{C}$ ) での照射にもかかわらず、見掛の初期リテンションに変動が見られたことは、結晶中での内部

放射線効果によるものとして説明された。

#### 第四章 反跳生成物の収率におよぼす結晶および結晶表面の物性的因子の影響

銅フタロシアニンをターゲットとして、この錯体が代表的有機半導体物質であることに着目し、結晶の物性的因子が反跳生成物の収率におよぼす影響について検討した。種々の混合比の銅フタロシアニン-無金属フタロシアニン混晶、およびそれぞれの粉末結晶を加圧形成した試料(混合錠剤)における初期リテンションを求めた。いずれの場合にも、数パーセントの無金属フタロシアニンの添加で初期リテンションは急激に増加し、10パーセント以上の添加では、その値はほぼ一定となった。ターゲットに電子受容体を添加した場合にも、初期リテンションの増加が見られた。このような結果と混晶のアニーリング実験で得られた知見とから、結晶の物性的因子、特にその電気伝導性が反跳原子の結晶中での安定化に寄与していることが示唆された。

#### 第五章 化学的性質の異なるフタロシアニン分子の間での反跳原子の化学的挙動の比較

フタロシアニン錯体は、中心金属と配位子との結合の強さによって大きく二つの型に分類され(Ⅱ共有結合Ⅱ型およびⅡイオン結合Ⅱ型)、錯体の化学的性質も異なっている。Ⅱ共有結合型Ⅱフタロシアニンについては多くの反跳化学的研究がおこなわれているが、Ⅱイオン結合Ⅱ型のものについての報告は、その化学分離の困難さのためほとんどない。

本研究では、反跳生成物の化学分離を可能にするⅡdaughter-tracingⅡ法を開発し、Ⅱイオン結合Ⅱ型であるカドミウム・フタロシアニンにおける $^{115}\text{Cd}$ 反跳原子の化学的挙動について検討した。得られた結果を従来多くの知見が得られている銅フタロシアニンおよび亜鉛フタロシアニンの結果と対比させながら検討した。アニーリング反応が一次反応で進行すること、反応の活性化エネルギーが銅および亜鉛フタロシアニンの場合よりも小さいことなどが見い出された。中心金属と配位子との結合の強さ、中心金属の結晶中での易動度との関連で考察を加えた。

#### 第六章 フタロシアニン錯体における反跳原子の化学的挙動におよぼす照射前処理の効果

反跳原子のアニーリング反応に影響をおよぼす多くの因子の中で結晶中に存在する各種欠陥は重要な役割を果たす。結晶欠陥の影響を解明する目的で、カドミウム・フタロシアニンおよび銅フタロシアニンをターゲットとし、中性子照射に先だって熱処理、 $^{60}\text{Co}$ の $\gamma$ -線照射、あるいは原子炉内照射をおこない、そのターゲット中における反跳原子の挙動について検討した。これらの処理のうち、熱処理の与える効果が大きく、特にカドミウム・フタロシアニンにあってその効果が顕著であった。前もって熱処理をしたカドミウム・フタロシアニンにあっては、未処理のものに比べて、初期リテンションは減少し、アニーリングされるものの割合( $\Delta R$ )が増加した。銅フタロシアニン

の場合には、初期リテンションの増加、 $\Delta R$ の減少が見られた。解析の結果、カドミウム・フタロシアニン結晶で反跳原子の挙動に影響を与える欠陥は、中心金属が遊離した空孔のようなものであり、この空孔生成にともなうエントロピー変化がアニーリング反応に寄与することも示唆された。銅フタロシアニンにおいて反跳原子の挙動に影響をおよぼすものとして転位が考えられた。

## 第七章 中性子照射した $\alpha$ -銅フタロシアニン中での反跳原子の熱アニーリング反応の駆動力となる因子

反跳原子のアニーリング反応の駆動となる因子を明らかにする目的で、反応と同時に進行する結晶形転移に着目し、中性子照射した $\alpha$ -銅フタロシアニンにおける $^{64}\text{Cu}$ 反跳原子の化学的挙動を検討した。

銅フタロシアニンは、正方晶系に属する $\alpha$ 型(不安定型結晶)と単斜晶系に属する $\beta$ 型(安定型結晶)とが存在し、 $\alpha$ 型結晶を $250^\circ\text{C}$ 以上で加熱すると、 $\beta$ 型への結晶形転移が起る。中性子照射した $\alpha$ -銅フタロシアニンでのstage IIアニーリング反応( $>250^\circ\text{C}$ )を詳細に検討したところ、結晶形転移に起因する特異なアニーリング曲線が得られた。このアニーリング過程の速度論的解析と、電子顕微鏡写真による巨視的結晶像変化の観測とから、アニーリング反応の起動的役割を演ずる因子として、結晶場の動揺、内部エネルギーの放出、 $\beta$ 結晶の核生成と結晶成長にともなう欠陥の種類および濃度の変化などが示唆された。

## 第八章 固体金属錯体における反跳原子の化学的回復過程についての熱力学的取扱

固相反応についての熱力学の知識を導入し、反跳原子のアニーリング反応で見られる"stage II"各種結晶欠陥の役割、アニーリング反応の駆動力などについて検討を加え、固体フタロシアニン錯体における反跳原子の反応機構について考察した。 $(n, r)$ 反応にともなって、 $^{115}\text{Cd}$ および $^{64}\text{Cu}$ に与えられる最大反跳エネルギーと、フタロシアニン分子の大きさ、結晶中で分子間隔などを考慮すると、反跳現象によって直接影響を受け、分離され、励起され、または"ゆがみ"を受ける分子の数は2~3程度と考えられる。これらの分子が有する過剰なエネルギーおよび格子間原子として存在する反跳原子自身が有する過剰なエネルギーは、アニーリングの際に放出され、反跳原子の再結合反応を助ける("stage I"), またより高い温度("stage II")でのアニーリング反応として結晶中での同位体交換反応が考えられる。一般的には、固体中での交換反応は、反跳原子のアニーリング反応より高い温度領域で進行するとされている。しかし、結晶中に存在する各種欠陥に起因するエントロピー効果および反跳現象によって結晶中に蓄積されたエネルギー解放を考慮すると、反跳原子の関与する交換反応は、通常固相交換反応より低い温度領域でも進行すると考えられるにいった。

## 第九章 結 語

研究結果の個々の結論は各章に記したが、固相の特徴を生かし、固体化学、固体放射線化学、および固体物理学の観点に立って反跳原子の化学的挙動を検討することによって、従来不明の点が多かった固相での反跳現象の解明につながるいくつかの新しい知見を得ることができた。また固体フタロシアニン錯体における反跳原子の反応機構を説明する一つの考え方を提唱した。

## 論文審査結果の要旨

核変換によって生じた反跳原子が金属錯体マトリックスの中でいかに行動するか、従来未解決の問題が多かった。本論文ではこれらの点を明らかにするため、三の金属錯体を対象に、固体化学的観点に立って反跳原子の化学的挙動に影響を及ぼす因子について検討した。その結果従来全く未知の特性である固体中の反跳化学種の「出現エネルギー」が発見された。エチレンジアミンテトラアセタトインジウムをターゲットとし $^{115}\text{In}(r, r')^{115\text{m}}\text{In}$ 反応により $^{115\text{m}}\text{In}$ 原子に1~数、100eVの反跳エネルギーを興えた場合 $^{115\text{m}}\text{In}^3+$ 化学種の収率は約60eVの「出現エネルギー」から立上り、これより急激に増加して200eVをこえるとほぼ一定の値となることを見出された。このような収率-エネルギー曲線は新しい知見であるが他の化合物においても「出現エネルギー」から立上り、類似の傾向を示すものと考えられる。又カドミウムフタロシアニンの反跳原子の化学的挙動を検討するために“Daughter-tracing technique”なる方法を開発したことも特記に値する。この方法によりカドミウムフタロシアニン中のカドミウム反跳原子の挙動と化学性のことなる銅フタロシアニン中の銅反跳原子の挙動を比較している。両者はいろいろの点でいちじらしい相違をあらわすことが明らかになされた。

又銅フタロシアニンの $\alpha$ 型結晶から $\beta$ 型結晶へ転移するさいの反跳原子の化学種の変化も詳細に研究され、その反応過程に考察が加えられている。

その他関連する固体物性的、固体化学的研究と併せて従来固相反跳化学においてほとんど未知の領域であり、今後のこの方面の進歩に重要な礎石をすえたものといえる。

よって工藤博司提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認められた。