1 解説

トリチウムの壊変に伴う化学的挙動

(東北大学理学部) 塩川 孝信, 吉・原 賢二

トリチウムの壊変に伴う化学的挙動は、1950年代後半から1960年代初期までチャージ・スペクトロメータによって研究されてきたが、その後注目すべき研究はないままで経過してきた。最近新しい見地から再び注目されており、その研究成果と将来の発展の方向が脚光を浴びるようになった。核融合時代をそう遠くない将来に迎えるに当たり、これらの基礎的な知見はトリチウムを扱う理工学関係者にとっては重要である。

本稿では、トリチウム壊変の化学的効果の基本となる最近の理論的研究から、実験装置の改良、実験成果、比放射能測定、2次の反応の研究の状況などについて解説する。

I. は し が き

トリチウムは最も単純な原子である水素の放射性同位体である。周知のとおりトレーサーとして広く用いられているほか、核融合によって原子のエネルギーの解放を目指す人類の次の世代の不可欠な燃料となるものと考えられている。

最近トリチウムの重要性が認められ、トリチウムの化学の研究が各国で盛んに行われるようになり、わが国でもトリチウムに関するいくつかのプロジェクト研究が緒についている。

トリチウムは半減期12.6yr, 18keVの弱い β 線を出して壊変し、 $T \rightarrow {}^3\text{He} + \beta + \nu$ のように ${}^3\text{He}$ を生成する。トリチウムの壊変の際の挙動は物理的な部分とはかくも、とくに化学的な部分は意外に知られていない。本稿では、著者らが長年研究してきた問題を中心に解説を試みることにする。

トリチウムの壊変に関する化学は、放射化学者にとっても放射線化学者にとっても、ことに将来は放射線影響学者にとって非常に基本的な興味深い領域であり、この領域の解明は進歩した最近の理論および技術の導入によって初めて完成されるものである。著者らの最近までの成果の一部を記して読者のご批判を仰ぎたい。

II. チャージ・スペクトロメータの登場とトリチウム壊変の化学的効果の解明

トリチウムが壊変を行う際に、それが含まれている化合物中にどのような変化をもたらすかという問題であるが、トリチウム標識化合物の β 壊変による分解の初期現象の解明は、放射線研究に携わる化学者には原点

とも出発点ともいえることである。

これを解決する実験的手段としてはチャージ・スペクトロメータという装置があり、第1図に示すように大きなソース・ポリウム(B)に放射性気体を導入し、壊変によって生成するイオンをガイド・リング(E)によって集めて質量分析するものであり、特別な質量分析計と考えてよい。このチャージ・スペクトロメータは1955年頃アメリカのオークリッジ国立研究所の Snell ら⁽¹⁾が設計・製作したもので、これによってEC壊変の際のニュートリノ反跳の証明を行うなど、目覚ましい成果があげられた。

E: ガイド・リング, M: 電磁石, P: 2次電子増倍管

第1図 チャージ・スペクトロメータ

この装置はさらにアメリカのアルゴンヌ国立研究所の Wexler らによって化学的な系の中での壊変の効果

Chemical Behavior Associated with Tritium Decay,
Takanobu SHIOKAWA, Kenji YOSHIHARA.

(1978年 3月27日 受理)

合である。第1の場合には RHe^+ イオンは安定に存在し、第2と第3の場合は RHe 結合は切断されて R^+ イオンが生成する。

さて、実際にポテンシャル・エネルギー曲線を計算するには分子軌道法を用いる。分子軌道法には非経験的方法と経験的ないし半経験的方法とがある。非経験的な計算法として *ab initio* 法により HHe^+ , $LiHe^+$, $BeHHe^+$, CH_3He^+ , NH_2He^+ , $OHHe^+$, FHe^+ などの周期律表上部の元素の水素化物の β 壊変生成物イオンについてポテンシャル・エネルギー曲線を計算した。

まず $HT \rightarrow HHe^+$ の場合を第4図に示す⁽⁶⁾。これは著者らが Whitten のガウス型軌道⁽⁷⁾を用いて計算したものであり、 HT の基底状態から HHe^+ の基底状態への遷移および HHe^+ の励起状態(singlet および triplet)への遷移を示している。 HHe^+ の基底状態はポテンシャル・エネルギー曲線に井戸があり、かつ第3図の E_a に相当するエネルギーは HHe^+ の結合解離エネルギーより小さく、結合は切れずにそのまま残る。ところが HHe^+ の励起状態は反発型のポテンシャル・エネルギー曲線を示し、結合が解裂することがわかる。

第4図 $HT \rightarrow HHe^+$ 壊変とポテンシャル・エネルギー曲線

RT の基底状態から RHe^+ の基底状態への遷移を $R(R \neq H)$ の各元素について検討してみよう。 $LiT \rightarrow LiHe^+$ の遷移は第5図に示すとおりである。この場合は第3図のI型であり結合は切れない。すなわち、 $LiHe^+$ は安定に存在しうることが予測されるのである。

第5図 $LiT \rightarrow LiHe^+$ 壊変とポテンシャル・エネルギー曲線

次に、 $HOT \rightarrow HOHe^+$ の場合は第6図に示すとおりである⁽⁸⁾。これは第3図の曲線のII型に相当し、ポテンシャル・エネルギー曲線に浅い井戸はあるが、遷移の瞬間のエネルギーが高過ぎるため結合は結局解裂する。

第6図 $HOT \rightarrow HOHe^+$ 壊変とポテンシャル・エネルギー曲線

また、 $CH_3T \rightarrow CH_3He^+$ の場合は第7図に示すとおり反発型のポテンシャル・エネルギー曲線を示し、結合は解裂する⁽⁹⁾。

そこで RHe^+ の結合解離エネルギーの計算値と、それが RT の β 壊変の際に結合が切れるかどうかを第2表に一括して示す。 CH_3He^+ の場合には結合が切れて $CH_3He^+ \rightarrow CH_3^+ + He$ のようになることがすでに実

第7図 $\text{CH}_3\text{T} \rightarrow \text{CH}_3\text{He}^+$ 遷移とポテンシャル・エネルギー曲線

験的に知られており⁽⁴⁾, また HHe^+ (あるいは THe^+) が安定に存在することも実験的に検証済みである⁽³⁾⁽⁴⁾。しかし, その他の場合は Snell や Wexler によって実験が行われておらず, LiHe^+ や BeHHe^+ のように従来その存在が知られていないイオンの存在が理論的に予測できたわけで, 今後の実験的証明が期待されて大変興味深い。

第2表 RHe^+ の結合解離エネルギーとトリチウム壊変の際の結合解離状況

イオン	結合解離エネルギー (eV)	結合解離状況
HHe^+	1.50	結合
LiHe^+	0.12	"
BeHHe^+	0.41	"
BH_2He^+	—	"
CH_3He^+	0	解 裂
NH_2He^+	0.03	"
OHHe^+	0.187	"
FHe^+	0.48	"

Ⅳ. トリチウム壊変によるフラグメント・イオン分布: 異性体効果

前章で述べたのは結合解離の有無についての問題であったが, 次にはトリチウム標識化合物が β 壊変後に生じるフラグメント・イオンの分布を確率的にどう理

解するかという問題がある。この分布の問題については, (1)状態間の遷移確率をできるだけ正しく見積ること, (2)系に与えられるエネルギーの量によって引き続くどのような断片化が起るかという分解曲線が問題となる。

状態間の遷移確率を P_{mn} とすると,

$$P_{mn} = |\langle \Phi_n | \Phi_m \rangle|^2 \quad (1)$$

ただし, Φ_n : n 状態の波動関数

Φ_m : m 状態の波動関数

で表わされる。分解曲線は理論的に算出することは難しいが, 著者らはその代わりに実験的に容易に求める方法を開発した⁽¹¹⁾。

この方法は, 例えば CH_3T の β 壊変による断片化

が, 次のヨウ化物の電荷交換反応による断片化

ときわめてよく似ているという実験的事実に基づいている。この方法によると, 通常の方法では到底実測不可能なラジカル・イオンの分解曲線が求められる。

Wexler らは, トリチウム標識したプロパンの β 壊変による断片イオンの分布をチャージ・スペクトロメータによって測定した⁽⁶⁾。トリチウム標識位置は3個の炭素原子の端にくるか, あるいは中央にくるかの2通りがあり, おのおのによって分布が異なってくることは第3表に示すとおりである。とくに C_3H_7^+ と C_3H_5^+ の存在比が異なることが注目される。

第3表 プロパンのトリチウム標識位置による壊変生成イオンの分布における異性体効果

フラグメント・イオン	存 在 比 (%)	
	プロパン 1-t	プロパン 2-t
C_3H_7^+	41.0(32)	56.0(47)
C_3H_6^+	2.2	3.4
C_3H_5^+	29.0(21)	7.0(5)
C_3H_4^+	1.2	0.6
C_3H_3^+	4.0	5.3
C_3H_2^+	3.7	3.4
C_3H^+	3.5	3.8
C_2H_3^+	6.0	4.3
C_2H_2^+	3.2	3.6

() 内の数値は計算値

この現象は異性体効果として興味あるものである

が、最近著者らは(1)式による確率計算、MINDO/2法による分子軌道法計算によるエネルギーの見積りおよびプロピル・イオン $C_3H_7^+$ の分解曲線の作成によって、2つの異性体の分布の差を明らかに裏付けることができた⁽¹²⁾。

著者らは1プロピル・イオン $CH_3CH_2CH_2^+$ と2プロピル・イオン $CH_3CHCH_3^+$ の分解曲線を著者らが開発した方法⁽¹¹⁾によって測定したところ、 $C_3H_5^+$ の出現については顕著な差が出た。 $C_3H_5^+$ は1プロピル・イオンでは出現電圧が低く、2プロピル・イオンでは出現電圧が高い。その様子を第8図に示す。この結果から $C_3H_7^+$ と $C_3H_5^+$ の存在比を見積ると第3表のようになり、実験値の傾向に一致する。異性体効果はこのように両者の分解曲線の差に主因を求めることができる。

第8図 1プロピル・イオン(a)と2プロピル・イオン(b)の分解曲線

V. トリチウム標識化合物のための 新型チャージ・スペクトロメータ

第1図に示したチャージ・スペクトロメータは大型であってしばしば大量の放射能(ときとして数Ci)を必要とする点が実験上の難点であった。Wexlerの装置では80 lのソース・ポリウムを必要とし、著者らの初期に用いた装置でも30 lのソース・ポリウムを必要とした⁽¹³⁾。

最近著者らは、感度の高い四重極マスフィルタを用いるチャージ・スペクトロメータを試作し、これによって使用放射能をできるだけ少量化(〜数10 mCi)するように努めた。その詳細は第9図に示すとおりである⁽¹⁴⁾。約0.36 lのイオン・コレクタに放射性気体を導き、ここで壊変により生成するイオンをスリットを通して四重極マスフィルタに導入し、2次電子増倍管で測定する。

この装置は全体として小さいものであり、25 mCi程度のトリチウム標識化合物でも検出できる点で従来の大型のチャージ・スペクトロメータよりも優れている。

IV. トリチウム水の壊変による分解の実測

著者らはこの新しい型のチャージ・スペクトロメータで T_2O や HTO がどのような断片イオンの分布を示すかを実験的に研究した⁽¹⁵⁾。例えば HTO の場合の測定例を第10図に示す。図に示されているように、 OH^+ 、 O^+ などのイオンが観察される。このほか $m/e=18$ のピークは多少のイオン分子反応による2次の生成物であろう。 OH^+ は基底状態への遷移により

のようになり、 O^+ は励起状態への遷移により

のようになったものであろう。基底状態への遷移は約80%である。基底状態への遷移で $HOHe^+$ が安定に存在しないことは前に述べた断片化の理論的な考察からもうかがえる。以上のことは HTO の場合ばかりでなく、 T_2O の場合にも通用する。

第9図 四重極マスフィルタ型チャージ・スペクトロメータ

第10図 HTO のトリチウム壊変
による分解イオン分布

Ⅶ. 新型チャージ・スペクトロメータ による比放射能の測定

上記のチャージ・スペクトロメータは壊変後のフラグメント・イオンの分布を測定できるばかりでなく、高い比放射能のトリチウム気体の比放射能測定に使用できる。トリチウム標識化合物でも比放射能が非常に高いものは比放射能測定が困難になってくる。それは普通の比放射能測定は化学分析と放射能の定量を両方やらなければならない、化学分析するには大量の放射能を必要とするからである。とくに将来核融合炉に使うトリチウムは純度が高いことを必要とし、そのための工夫がある。

ところがこのチャージ・スペクトロメータにトリチウム水を導入し、これを電子衝撃する。その比放射能は純トリチウム水のマスピーク ($m/e=20$) と普通の水のマスピーク ($m/e=18$) の面積を比較することで容易に算出できる。

著者らは工藤らの方法⁽¹⁶⁾で原子炉照射した Li_2O よりトリチウム水を製造したが、その際生成する HTO の比放射能を 100~400 Ci/mol 程度の範囲で測定した⁽¹⁷⁾。簡便で実用的な方法と考えられる。この方法はトリチウム水だけでなく、他のトリチウム標識化合

物に対しても用いられ、核融合炉燃料級のトリチウムに対しても有効であると考えられる。

Ⅶ. トリチウム壊変生成物の反応性

最近イタリアの Cacace らによるトリチウムの β 壊変の際の中間的なイオン種の反応性の研究が注目されている⁽¹⁸⁾。

で生成する THe^+ は反応性に富み、他の物質と容易に反応して相手をトリチウム標識する。

により生成した CT_3^+ の反応生成物もいろいろの種類のものに分布することが知られている。

そのほか $\text{CH}_3\text{CHTCH}_2\text{T}$ のように二重にトリチウム標識した化合物の壊変の際の反応も種々興味深く研究されているが、その詳細は別に譲る。

以上、トリチウムの壊変に関する化学的挙動について著者らの研究を中心に最近の研究をスケッチした。誌面の関係から意を尽せなかった点もあり、なお今後に待ちたい。

—参考文献—

- (1) SNELL, A.H., PLEASANTON, F.: *Phys. Rev.*, **100**, 1396 (1955).
- (2) WEXLER, S., HESS, D.C.: *J. Phys. Chem.*, **33**, 850 (1960).
- (3) SNELL, A.H., et al.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 112 (1957); WEXLER, S.: *ibid.*, **10**, 8 (1959).
- (4) SNELL, A.H., PLEASANTON, F.: *J. Phys. Chem.*, **62**, 1377 (1958).
- (5) WEXLER, S., et al.: *J. Chem. Phys.*, **32**, 417 (1960).
- (6) IKUTA, S., et al.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **14** [2], 131 (1977).
- (7) WHITTEN, J.L.: *J. Chem. Phys.*, **39**, 349 (1963).
- (8) IKUTA, S., et al.: *ibid.*, **66**, 461 (1977).
- (9) IKUTA, S., et al.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **14** [9], 661 (1977).
- (10) IZAWA, G., et al.: *Mass Spectros.*, **21**, 179 (1973).
- (11) IKUTA, S., et al.: *Chem. Lett.*, **1975**, 289.
- (12) OKUNO, K., et al.: *Radiochim. Acta*, To be published.
- (13) SHIOKAWA, T., et al.: *Mass Spectros.*, **18**, 1230 (1970).
- (14) OKUNO, K., et al.: *ibid.*, **24**, 245 (1976).
- (15) OKUNO, K., et al.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, To be published.
- (16) KUDO, H., TANAKA, K.: *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **23**, 57 (1975).
- (17) OKUNO, K., et al.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, To be published.
- (18) CACACE, F.: "Hot Atom Chemistry Status Report", p.229 (1975), IAEA, Vienna.