資 料

核分裂片のエネルギーによって誘起される化学反応

Some Chemical Reactions Initiated by Fission Energy

P. HARTECK

(1962年8月16日 日本原子力研究所東海研究所において講演)

Harteck 博士は1934年～51年にわたって Hamburg 大学の物理化学教授として光化学の研究に幾多の業績を残され、ついで1951年より Rensselaer Polytechnic 研究所に移られ、放射線化学の研究にも手を広げられた。今回、原子力局の招きにより来日された機会に、Harteck 博士がこの10年間に Brookhaven 国立研究所の原子炉を使って実験したチッ素固定の研究、核分裂片の反跳エネルギーの放射線化学への利用について、研究成果の詳しい解説があったので、その一部をここに紹介する次第である。(団野皓文 抄訳)

放射線によって開始される化学反応では、イオンが反応に関与するので、普通の化学反応に比べて一層複雑になる。もしこのような放射線化学の反応過程に含まれる最も重要な原則と、実際に何が起きているかについて知ることができれば好都合である。

本日は核分裂片の反跳エネルギーによって誘起される反応について述べる。原子炉を利用した放射線化学の研究には NO_2 の合成、 CO の合成、 C_3O_2 の合成、ヒドラジンの合成、エチレンジアミンの合成などがあるが、最初に CO_2 の放射線分解について述べ、つぎにチッ素の固定について述べよう。

1. CO_2 の放射線分解

(1) CO_2 の光分解

紫外線で CO_2 を照射すると、 CO と O 原子に解離する。解離した後で O 原子は互いに結合して O_2 になるか、あるいは CO と再結合するだろう。しかし

この反応は非常に遅いから無視してよい。それゆえ、 CO_2 の光分解では CO と $\frac{1}{2}\text{O}_2$ を生ずるものと考えてよい。この反応の量子収率は約1である。

(2) CO_2 の放射線分解

CO_2 を放射線で照射すると、ほとんど CO_2 のままに残っており、分解しない。この場合の G 値は非常に小さく、 $G(-\text{CO}_2) \sim 0.01$ である。

CO_2 は放射線で照射された直後では分解するが、直ぐに再結合が起こるので見掛け上分解が起こらないと考

えられる。 G 値は 100 eV の吸収エネルギーが試料に与えられたとき、分解する CO_2 の分子数で定義されるから、そのエネルギーのゆくえを調べて見よう。第1表は最初に作られた生成物に分配されるエネルギー分布を示すものである。ここに1～8の過程を考えた。 CO_2 をイオン化するためには平均 32 eV の吸収エネルギーを要するから、 $G(\text{ion}) = 3.13$ となる。

第1表 CO_2 の初期分解生成物間の100 eV 当りの吸収エネルギーの分布

(イオン対1個作るのに要するエネルギーを 32 eV とする)

$$G(\text{ion}) = 3.13, -\sum G(\text{CO}_2) = 4.75 \pm 0.7$$

反 応	E	G	G·E
$\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{ion}} 1. \text{CO}_2^+ + \text{e}^-$	14.4	2.62	37.7 ± 1.0
2. $\text{CO}^+ + \text{O} + \text{e}^-$	19.6	0.22	4.3 ± 0.5
OR + O^-	17.2		
3. $\text{CO} + \text{O}^+ + \text{e}^-$	20.1	0.247	5.0 ± 0.5
4. $\text{C}^+ + \text{O} + \text{O} + \text{e}^-$	27.9	0.175	4.9 ± 0.5
OR + $\text{O} + \text{O}^-$	25.4		
5. CO_2^*	≈ 8.0	0.1	0.8 ± 0.5
6. $\text{CO} + \text{O}$	8.0	4.5	36.0 ± 5.0
7. $\text{C} + \text{O} + \text{O}$	16.6	0.25	4.2 ± 2.0
8. e^-	2.5	3.0	7.5 ± 2.0
			100.4 ± 6.0

ここで放射線からの吸収エネルギーの約半分は1, 2, 3, 4のイオン化の過程で消費され、残りの半分は5, 6, 7の励起および解離に使われる。さらに過程8は電子の運動エネルギー(0～5 eV, 平均として2.5 eV)として失われる。

CO_2 は多くの原子炉の冷却材として用いられるので、その放射線分解の機構を研究することはきわめて

大切である。石英アンブルに CO_2 を封入し、BNL の原子炉で照射した。照射後アンブルを真空系に接続し、試料を液体窒素で冷却し、 CO_2 を凍結させた状態で封を破った。77°K で凍結しない気体の圧力を測定した。この気体はほとんど少量の CO と O_2 であった。つぎに常温に戻し CO_2 をよく排気した後、アンブルを加熱した。最初に CO が、つぎに CO_2 が出て、最後に C が残った。これはおそらく $(\text{C}_3\text{O}_2)_x$ の熱分解から生じたものと考えられる。

これらの実験事実を基にして、 CO_2 の放射線分解でおこる最も重要な反応の諸過程を第2表に示す。初期過程においてはイオン化の過程でおこる CO_2 の分解の G 値は 3.13, また励起の過程では $G(-\text{CO}_2) = \sim 4.5$ と見積られる。ところが見掛け上の CO_2 の分解の G 値が小さいことを理解するためには、 CO の放射線分解の機構を知る必要がある。

純粋な CO を照射すると CO_2 , C_3O_2 および炭素ができる。 CO の分解の G 値は 9 で CO_2 の分解の G 値に比べて大きい。それゆえ、 CO_2 の照射によって、一たび少量の CO と C 原子ができると、第2表の 1, 2, 3 の過程によって連鎖反応がおこり、 CO_2 , C_3O_2 が生成される。この反応が起こるために、純粋な CO_2 を放射線で照射したとき、せっかくできた CO が CO_2 に再酸化され、見掛け上 CO_2 の分解を起こさないものと考えられる。また、ここで C_2O が中間体としてできるが、これが連鎖反応にも、また $(\text{C}_3\text{O}_2)_x$ の生成にも非常に重要な役目をしている。 C_3O_2 に対する O 原子の作用については最近発表した論文(*J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1526, 1962)を参照されたい。

第2表 CO_2 の分解でおこる最も重要な反応

$\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{W}} \text{CO}_2^+ + e^-$	$\sim 80\%$	} $G = 3.31$
$\text{CO}^+ + \text{O}^-$	$\text{CO}^+ + \text{O} + e^-$	
$\text{CO} + \text{O}^+ + e^-$	$\text{C}^+ + \text{O} + \text{O}^-$	
$\text{CO} + \text{O}$	$G = \sim 4.5$	
$\text{C} + \text{O} + \text{O}$	$G = 1/100$ 程度	
1. $\text{CO} + \text{C} + \text{M} \rightarrow \text{C}_3\text{O} + \text{M}$		
2. $(\text{C}_2\text{O} + \text{CO} + \text{M} \rightarrow \text{C}_3\text{O}_2 + \text{M})$		
3. $\text{C}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ (連鎖反応)		
4. $\text{C}_2\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C} + \text{O}_2$		
5. a) $\text{C}_3\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow 3\text{CO}$		
b) $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{O}$		
6. $\text{C}_3\text{O}_2 + \text{O}_3 \rightarrow 3\text{CO} + \text{O}_2$ (遅い)		
7. $\text{C}_3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{器壁}} \text{重合物}$		
8. $\text{NO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}$		
$\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$		
9. $\text{O}_2 + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$; $K = 5 \cdot 10^{-34}$		
10. $\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$; $K = \sim 10^{-36}$		

(3) イオン反応

つぎにイオン反応の可能性について考えよう。最初に作られたイオンと、再結合して消滅する直前の最終イオンとを区別せねばならない。その間には多数の過程が存在するだろう。これは放射線化学においては非常に重要なことであるが、不幸にして詳しい機構はまだわかっていない。チェコスロバキヤの H.V. Cermak は

などの反応によって CO_3^+ , C_2O^+ , C_2O_3^+ などのイオンが生成されることを報告している。われわれの実験は数気圧の下で行なったので、イオン濃度があまり高くないときは、再結合するまでに他の分子と多数回の衝突をすると考えられるから

ここで n が 10 程度までのイオンができるものと考えられる。このようなイオン反応がおこると、 CO_2 の分解の G 値は著しく増加する。

CO_2 の分解反応は NO_2 を入れることによって変化する。 CO_2 に対して NO_2 を 1, 2, 3% 入れると、最初 NO_2 の濃度とともに $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ の生成量は増加するが、約 2% で飽和に達する。これは第2表の過程 8 によって、連鎖反応をおこす C および O 原子とすみやかに反応するため、 CO_2 への逆反応が抑制されるためであろう。また、 NO_2 は CO_3^+ とのイオン反応によつて

2 次的な CO_2 の分解を導くことも考えられる。 NO_2 のような抑制剤が存在すると、 CO_2 の分解の G 値は 8 ~ 9 となる。一方、 NO_2 自身も放射線によって分解するので、長期間照射すると分解生成物の収量は減少する。このように CO_2 の放射線分解の機構は複雑で、どの程度の逆反応が起こるか、またそこに含まれているすべてのイオン反応も未だ詳しくわかっていない。

(4) 化学的エネルギーの蓄積

CO_2 の放射線分解によってえられた CO は化学的には非常に有用な原料である。つぎの反応を考えると

この際の燃焼熱は 68 kcal ($\div 3 \text{ eV}$) である。 CO_2 の分解の G 値は、イオン反応がおこっているときは 9 ~ 10 であるから、100 eV の吸収エネルギーに対して、約 27 eV のエネルギーが化学的エネルギーとして貯えられることになる。放射線の化学反応において、 CO_2 の場合の

ように、抑制剤を用いることによって高いG値で、放射線のエネルギーを化学的エネルギーとして貯えることのできるような、他の系は未だ発見されていない（これは生成物としてのCOが安定なためである）。それゆえ、CO₂系は放射線化学として有望な反応例であるばかりでなく、また原子炉工学的にも核分裂エネルギーの27%を化学的エネルギーに変換することができるので、重要な問題である。

この方法でCOを非常に安く作ることができれば、これと水蒸気とを反応させることによって

水素を作り、この水素とCOとを反応させると（フィッシャー法）、ガソリンを作ることができる。この方法でガソリンを作ると、現在の市価の10倍も高くつく。しかし、もしすべての石油資源が消費された時は、放射線化学的にガソリンを作る可能性を生ずるだろう。

2. チッ素の固定

チッ素固定は放射線化学における基本的反応の1つであるとともに、また最も重要な反応である。事実、現在チッ素の固定は安価に行なわれており、Haberの研究陣が40年前にN₂とH₂の混合気体を高温、高压で反応させ、アンモニアの合成に成功したことは有名なことである。

チッ素固定に関連して最初にCO₂+N₂系を述べよう。CO₂とN₂はそれ自身は無価値な原料であるが、

この系を照射すると

の反応によって、COとNO₂ができる。これらの生成物は化学的に有用な原料である。

(1) CO₂-N₂系

CO₂-N₂系を照射すると第3表に示すような結果がえられる。これは原子炉内で照射したものであるが、最後の1例は特に²³⁵Uを入れて核分裂片による照射を行なった。この場合は放射線の強度が非常に高くなるので、普通の方法でG値を測定することができなかった。そこで放射線平衡に達した値としてEをもって表示した。ここで放射線平衡とは、後で説明するように放射線分解が定常状態に達したことを意味する。

ここで興味あることはCO₂にN₂を入れると、相当のCOとNO₂およびN₂Oが生成されることである。またチッ素固定のG値がかなり高くなっている。この混合系に少し空気を入れてCO₂+N₂+O₂の系とすると、非常に沢山のNO₂ができる。たとえば19,000 mmHgのCO₂+N₂+O₂(N₂とO₂の比率は空気中の比率に等しい)の混合気体を10¹⁰ r照射すると、生成物の収量はつぎのようになり、かなり沢山のCOとNO₂ができる。

生成物	CO ₂	N ₂	O ₂	CO	NO ₂	N ₂ O
収量(mmHg)	1949	8000	980	4400	3670	171

このような研究は他所でも進めてほしい。

第3表 CO₂+N₂系の反応

試料 番号	中性 子束	気体	初期 圧力 (mm)	照射 時間 (hr)	²³⁵ U (mg)	I ₂ (mg)	温度 (°C)	CO (mm)	N ₂ (mm)	CO ₂ (mm)	N ₂ O (mm)	NO ₂ (mm)	O ₂ (mm)	Dose r·10 ⁻¹⁰	ΣeV	G _N	-G _{CO₂}
432	0.5	CO ₂ :N ₂ 1:2	10,000	306	0	0	75	1,155	5,325	2,150	183	187	284	6.0	11.5	5-8.8	2.5
434	0.5	CO ₂ :N ₂ 1:2	8,000	306	0	0	75	1,775	4,865	1,180	201	28	485	4.7	11.3	6.7	5.0
437	0.5	CO ₂ :N ₂ 1:1	21,000	306	0	0	75	1,127	10,216	9,330	360	159	57	10.3	8.75	5-7.0	1.0
438	0.5	CO ₂ :N ₂ 1:1	19,000	306	0	0	75	661	8,984	8,820	323	37	55	9.4	8.75	2-6.5	0.6
415	0.5	CO ₂ :N ₂ 1:4	5,500	318	0	1.15	75	277	3,693	996	13	2	0	3.6	12.0	0.6	1.8
414	0.5	CO ₂ :N ₂ 3:2	8,000	318	0	4.96	75	647	2,937	3,010	17	58	175	3.8	8.0	1.0	2.1
328	0.17	CO ₂ :N ₂ 10:1	1,400	556	2.1	0	175	238	108	1,020	0.19	0.17	85	50	600	E	E

(2) N₂+O₂系

チッ素固定に関して最も重要な系はN₂+O₂系である。N₂+O₂系からチッ素を固定するのに核分裂片のエネルギーを利用する面から研究を進めてきた。

第4表にN₂+O₂系の放射線分解でチッ素固定に関する最も重要な反応を示す。1, 2の諸過程によってN₂とO₂が放射線によってイオン化し、中和し、解離す

る。N₂は100 eV当り2.8個の分子がイオン化し(4~5個の原子に解離する)。さらにN₂⁺+e⁻の中和によって解離し、約6個のN原子を生ずる。チッ素固定で最も重要な過程は3である。この反応の速度恒数は10⁻¹⁶ particle/cm³である。

高圧の下では過程5が非常に早くおこり、NO濃度

第 4 表 N_2+O_2 系の反応

番号		G	D (kcal)	D (eV)	logK 300°K	Ht of act	番号		G	D (kcal)	D (eV)	logK 300°K	Ht of act
1A	$N_2W \rightarrow N_2^+ + e^-$	4-5	-356	15.5			10B	$N_2OW \rightarrow N_2O^*$					
1B	$N_2W \rightarrow N_2^*$						10C ₁	$N_2O^* \rightarrow N_2 + O$	-39	1.7			
1C ₁	$N_2^* \rightarrow N + N$		-225	9.76			10C ₂	$N_2O + e^- \rightarrow N_2 + O$	258	11.2			
1C ₂	$N_2^* + e^- \rightarrow N + N$		134	5.8			10D ₁	$N_2O^* \rightarrow NO + N$	-114	4.95			
2A	$O_2W \rightarrow O_2^+ + e^-$	8	-288	12.5			10D ₂	$N_2O^* + e^- \rightarrow NO + N$	184	8.0			
2B	$O_2W \rightarrow O_2^*$						10E ₁	$N_2O^* \rightarrow 2N + O$	264	11.5			
2C ₁	$O_2^* \rightarrow O + O$		-117	5.1			10E ₂	$N_2O^+ + e^- \rightarrow 2N + O$	32	1.4			
2C ₂	$O_2^* + e^- \rightarrow O + O$		170	7.4			11A	$NOW \rightarrow NO^+ + e^-$	2-219	9.5			
3	$N + O_2 \rightarrow NO + O$		33	1.44	-16	6	11B	$NOW \rightarrow NO^*$	(8)				
4	$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$		45		-13	2	11C ₁	$NO^* \rightarrow N + O$	150	6.49			
5	$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$		27		-37		11C ₂	$NO^+ + e^- \rightarrow N + O$	69	3.0			
6	$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$						11D	$NO + M^+ \rightarrow NO^+ + M$				-12	
7A	$NO_2W \rightarrow NO_2^+ + e^-$	0.7	-252	11.0			12	$NO + O \rightarrow NO_2 + h\nu$	72	3.1	-15		
7B	$NO_2W \rightarrow NO_2^*$						13A	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	117	5.1	-32.7		
7C ₁	$NO_2^* \rightarrow NO + O$		-72	3.1			13B	$O + O \rightarrow O_2 + h\nu$	117				
7C ₂	$NO_2^* + e^- \rightarrow NO + O$		180	7.9			14A	$N + N + M \rightarrow N_2 + M$	225	9.76	-32.7		
7D ₁	$N^*O_2 \rightarrow N + 2O$		-222	9.65			14B	$N + N \rightarrow N_2 + h\nu$	225				
7D ₂	$NO_2^* + e^- \rightarrow N + 2O$		30	1.3			15A	$N + O + M \rightarrow NO + M$	150	6.49	-32.7		
8A	$NO_2 + N \rightarrow 2NO$		78	3.38	-14.3	4	15B	$N + O \rightarrow NO + h\nu$	150				
8B	$NO_2 + N \rightarrow N_2O + O$		44	1.92	-14.5	4		$N_2 + O + M \rightarrow N_2O + M$	39	1.7	-41	13	
8C	$NO_2 + N \rightarrow N_2 + 2O$		3	0.13	-14.7	4		$N_2 + O \rightarrow N_2O + h\nu$	39		-30	13	
9	$NO + N \rightarrow N_2 + O$		75	3.26	-13	2		$N_2O \rightarrow N_2 + O$	-39	1.7	$-\infty$	53	
10A	$N_2OW \rightarrow N_2O^+ + e^-$	12	296	12.9				$N_2 + O_3 \rightarrow N_2O + O_2$			-33	30	

は小さくなる。それゆえ、高圧の下では好ましくない過程9はほとんど起こらない。この系には常にO原子が生成されているので過程4がおこり、問題を複雑にする。しかし実際にはチッ素固定には関係を持たない。なぜならば $N_2 + O \rightarrow N_2O$ はいちじるしい吸熱反応なので無視してよい。

N原子は過程3と8-A, -B, -C および9で反応し3と8-Aはチッ素固定に役立つが、8-B, -C および9は役立つない。

NO_2 それ自身は放射線照射下で不安定で過程7-C, -Dによって解離するが、両者の解離エネルギーを比較すると7-Cの方が多く起こる。それゆえ、 NO_2 を照射すると N_2, O_2 のみならず NO と O ができる。

チッ素固定のG値を大きくするような条件を調べて見よう。第1に高圧が適している。高圧にすると過程5が有利になる。また過程6による二量化が起こるが、これはN原子と衝突して $NO_2 + 2NO$ に分解するだろう。第2に高温が適している。低温(20°~100°C)では活性化熱の小さい過程9による NO の分解がいちじるしい。過程8-A, -B, -Cの活性化熱は約4kcalで、過

程3のそれは6kcalであるから、高温になると活性化熱の効果が減少する。過程8の中で

Aは好ましいが、B, Cは好ましくない。Bによって N_2O が生成される。これはせっかく固定された NO_2 とN原子を消費するので好ましくないが、避けられない反応である。幸いなことにCはAに比べてわずかである。それゆえ、過程3が最適となる点まで温度を上げることができる。しかし、250°C以上ではつぎの熱平衡反応

は右の方に進み、 NO は過程9, 11-C₂, -Dの反応を起こすようになる。かくして最適の温度条件は175°~225°Cの間に存在する。過程9を押え、過程11-C₂, -Dの影響を除くことができる時 N_2 (80%) + O_2 (20%)の系では過程3, 8-AによってG(NO_2)は4~5となる。

今日まで原子炉によるチッ素固定が無関心であったのは、実験がほとんど常温、常圧で行なわれていたた

め収率が低かったからである。もし原子炉の中で高温、高圧の下で照射実験ができれば都合がよい。しかし多くの原子炉は物理実験には適しているが、このような高温、高圧の実験には不適當である。これを解決するためには化学実験用原子炉の開発が切望される次第である。

つぎに N_2-O_2 系で起こる主な反応について考えて見よう。第5表は N_2 に吸収された100 eV のエネルギーが、最初に作られた分解片に与えられるエネルギー分布を示すものである。ここに1~3の過程はイオン化に関するもので、4~7の過程は励起に関するものである。過程4, 5, 6は N_2 のエネルギー準位を分光学的に測定した結果より導いた。

第5表 N_2 の初期分解生成物間の100 eV
当りの吸収エネルギーの分布

(イオン対1個を作るのに要する) $G(\text{ion})=2.86$
(エネルギーを34.86 eV とする) $G(N)=6.0 \pm 0.5$

反 応	E	G	G · E
$N_2 \xrightarrow{W} 1. N_2^+ + e^-$	15.5	2.72	42.1 ± 1.0
2. $N^+ + N + e^-$	30.0	0.14	4.2 ± 0.2
3. $N_2^+ + e^-$	18.5	0.03	0.6 ± 0.2
4. $N_2: C^3H_u$	11.2	0.2	2.2
5. $N_2: B^3H_g$	7.4	0.3	2.2 ± 5
6. $N_2: A^3\Sigma_u^*$	6.2	0.4	2.5
7. $N+N$	13	3.0	39.0 ± 5
8. e^-	2.5	2.86	7.2 ± 3
			100.0 ± 7.5

これまでの結果を整理すると、チッ素固定における最も重要な過程は第6表で与えられる。

第6表 チッ素固定の過程における
最も重要な反応

1.	$N_2 \rightarrow 2N$	$-\Sigma G(N_2) \cong 5.5$
2.	$O_2 \rightarrow 2O$	$-\Sigma G(O_2) \cong 8$
3.	$N+O_2=NO+O$	$k_3=10^{16 \pm 0.2}$
4.	$NO_2+O=NO+O_2$	$k_4=10^{12}$
5.	$2NO+O_2=2NO_2$	$k_5=10^{37 \pm 0.2}$
6.	$2NO \rightleftharpoons N_2O_4$	
7. a)	$NO_2 \rightarrow NO+O$	$G(NO_2)=12$
b)	$NO_2 \rightarrow N+O+O$	$G(NO_2)=0.5$
8. a)†	$N+NO_2=2NO$	$k_{8a}=5 \cdot 10^{14 \pm 0.5}$
b)†	$N+NO_2=N_2O+O$	$k_{8b}=3.2 \cdot 10^{14 \pm 0.5}$
c)†	$N+NO_2=N_2+2O$	$k_{8c}=2 \cdot 10^{14 \pm 0.5}$
d)	$N_2O_4+N \rightarrow NO_2+2NO$	
9.	$NO+N=N_2+O$	$k_9=10^{12 \pm 0.5}$
10. a)	$N_2O \rightarrow N_2+O$	$-G(N_2O)=9$
b)	$N_2O \rightarrow NO+N$	$-G(N_2O)=3$
11.	$NO \rightarrow N+O$	$-G(NO)=3$
12. a)	$NO^+ + e^- = N+O$	
b)	$NO^+ + e^- = NO + h\nu$	
c)	$NO + M^+ = NO^+ + M$	

† 8. a), b), c) の値は相対値である。

(3) イオン反応

N_2-O_2 系のイオン反応を第7表に示す。これらのイ

オン反応はエネルギー的に可能であり、しかも大きな反応断面積をもっている。この一連のイオン反応によってチッ素固定のG値は5.68となる。

第7表 N_2 系における重要なイオン反応

1.	$N_2^+ + O_2 = NO + NO^+$	$+4.3 \pm 0.2 \text{ eV}$
2. a)	$N_2^+ + NO_2 = NO + NO^+ + N$	$-0.2 \pm 0.2 \text{ eV}$
b)	$= NO^+ + N_2O$	$+5.6 \pm 0.2 \text{ eV}$
3.	$N_2^+ + N_2O = NO^+ + N_2 + N$	$+0.8 \pm 0.2 \text{ eV}$
4.	$N_2 + O^+ = NO^+ + N$	$+0.6 \pm 0.2 \text{ eV}$

一連のイオン反応によってえられるチッ素固定のG値の最大値は $2 \times 2.84 = 5.68$

N_2-O_2 系におけるイオン化と
励起のエネルギー (eV)

V (Ionization)		V' (Dissociation atom)	
N_2	15.5	N_2	9.76
O_2	12.5	O_2	5.12
N	14.54	NO	6.49
O	13.61	NO_2	9.65
NO	9.3 ± 0.2	N_2O	11.50
NO_2	11.0		
N_2O	12.9		

第8表に純粋な電荷移動の2, 3の例を示す。また第9表にイオン中和反応を示す。これらの反応はすべてイオンと分子または原子との反応によって起こるもので、これらはチッ素固定に重要な寄与をするものである。各イオン反応で2個のN原子が固定されるならば、 $G(N_2)=2.8$ であるから、チッ素固定のG値は5.6になる。そこで直接の分解により6個のN原子が固定されるから、合計11個ぐらいのN原子が固定されることになる。

第8表 純粋な電荷移動
(2, 3の例)

$N_2^+ + O_2 \rightarrow N_2 + O_2^+ + 3.41 \text{ eV}$
$N_2^+ + N \rightarrow N_2 + N^+ + 1.05 \text{ eV}$
$N_2^+ + O \rightarrow N_2 + O^+ + 1.99 \text{ eV}$
$O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O + 1.42 \text{ eV}$

第9表 イオン中和反応

$N_2^+ + O_2 \rightarrow NO^+ + NO + 4.44 \text{ eV}$
$N_2 + O_2^+ \rightarrow NO^+ + NO + 1.03 \text{ eV}$
$N_2^+ + O \rightarrow NO^+ + N + 3.05 \text{ eV}$
$N_2 + O^+ \rightarrow NO^+ + N + 1.05 \text{ eV}$
$N^+ + O_2 \rightarrow NO^+ + O + 6.66 \text{ eV}$
$N + O_2^+ \rightarrow NO^+ + O + 4.30 \text{ eV}$
$N^+ + O_2 \rightarrow NO + O^+ + 2.32 \text{ eV}$
$N + O_2^+ \rightarrow NO + O^+ - 0.04 \text{ eV}$

オンの夜と昼の分布の相異を示す。日中では太陽光線によって沢山の O_2^+ が生成されているが、夜間ではイオンの中和がおこり

第 1 図 大気中のイオンの分布
(Fort Churchill, カナダ)

第 2 図 大気中のイオンの分布
(Fort Churchill, カナダ)

の反応によって NO^+ ができる。この測定よりイオンの中和反応、イオン反応が大気中に実際におこっていることが証明された。

また、Po の α 線を用いて N_2 , Ar, He (Ar, He の中には微量の N_2 を含んでいた) を照射して Ar, He の励起分子が N_2 をイオン化することを分光学的に実証した。

(4) その他の反応

$\text{N}_2 + \text{O}_2$ 系の放射線分解で生ずる主なる生成物の放射線分解について述べよう。

N_2O の分解： この反応は、それ自身は高線量の線量計として詳しく研究されている。各種の放射線で実験した結果 N_2O は第 4 表の過程 10-C₁, -D₁ によって分解する。C₁ と D₁ は 3 : 1 の割合でおこる。

そこで N_2O は分解して N_2 , O_2 および NO_2 を生ずる。この実験は ^{60}Co , 原子炉および ^{235}U からの核分裂片を線源として用いた。第 3 図は $\text{N}_2 + \text{O}_2$ と NO_2 の生成量と線量の関係を示す。いずれの実験値も同じ曲線にのっており、しかも $\text{N}_2 + \text{O}_2$ の曲線と NO_2 の

曲線が平行になっていることは、この反応が放射線の種類によらないことを示すものである。

第 3 図 N_2O 線量計の校正

$10^9 \sim 10^{11}$ r 程度の高線量になると第 4 図に示すように複雑な変化をし、もはや線量計として役立つ。この領域ではある種の平衡に達している。これを放射線平衡と呼び、このような定常状態では新たに生成される分子の数と、分解してゆく分子との数が等しくなる。

第 4 図 放射線平衡における N_2O 系

NO の分解： NO は放射線によって第 4 表の過程 11-C₁ に示すように分解する。

NO のイオン化の G 値は 2 で、非常に小さい。第 5 図は NO を照射したときできる生成物の圧力と線量との

関係を示す。 NO_2 , N_2 は最初から発生するが, N_2O は NO_2 が相当できてこないと認められない。また NO が全部消費されて初めて O_2 が生成される。 $2 \times 10^{10} \text{ r}$ 以上で, この系は放射線平衡に達する。

圧力: 500mm, 容積: 23cc, $5 \text{ mg } ^{235}\text{UO}_2$ 共存
第 5 図 NO 系の照射

第 10 表 N_2O と NO_2 の生成の G 値に対する $\text{N}_2:\text{O}_2$ 混合比の効果

Dose (r)	4:1 $\text{N}_2:\text{O}_2$				1:1 $\text{N}_2:\text{O}_2$				1:4 $\text{N}_2:\text{O}_2$			
	圧力 N_2O (mm)	$G(\text{N}_2\text{O})$	圧力 NO_2 (mm)	$G(\text{NO}_2)$	圧力 N_2O (mm)	$G(\text{N}_2\text{O})$	圧力 NO_2 (mm)	$G(\text{NO}_2)$	圧力 N_2O (mm)	$G(\text{N}_2\text{O})$	圧力 NO_2 (mm)	$G(\text{NO}_2)$
$1.1 \cdot 10^7$	0.10	0.34	0.32	1.67	0.02	0.12	0.44	3.64	0.01	0.13	0.32	6.65
$1.1 \cdot 10^8$	0.55	0.19	1.1	0.57	0.5	0.275	2.3	1.9	0.17	0.247	1.7	3.5
$1.1 \cdot 10^9$	3.0	0.103	3.6	0.185	7.5	0.42	12	1.0	2.6	0.356	8.5	1.75
$3.3 \cdot 10^9$	6.5	0.087	6.5	0.11	19	0.35	26	0.73	8.6	0.40	19	1.3

第 11 表 N_2-O_2 混合系の照射例

1 試 番 号	2 中 性 子 束 ($\times 10^{-13}$)	3 気 体	4 最 初 の 圧 力 (atm)	5 照 射 時 間 (hr)	6 炉 内 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	7 N_2 分 子 当 り の 吸 収 エ ネ ル ギ	8 最 終 (%) N_2	9 最 終 (%) O_2	10 最 終 (%) NO_2	11 最 終 (%) N_2O
391	0.5	空 気	3.42	307	85	12.2	72.2	10.7	8.9	3.98
393	0.5	空 気	3.29	618	85	25	67.5	4.7	14.7	4.64
395	0.5	空 気	3.29	933	85	37.5	62.5	-	20.3	5.72
361	0.5	N_2O 分 解	1.97	1,140	85	42	48.8	8.6	21.4	5.47
370	0.5	$\text{N}_2:\text{O}_2$ 2:1	3.16	1,140	85	42	49.3	8.7	21.5	4.85
362	0.5	N_2O 分 解	1.97	2,820	85	103	46.1	-	31.5	5.6
371	0.5	$\text{N}_2:\text{O}_2$ 2:1	3.16	2,820	85	103	47.0	-	31.9	5.2
368	0.5	$\text{N}_2:\text{O}_2$ 1:1	3.16	2,820	85	87	32.0	19.6	29.4	4.1

(5) 実験結果

非常に沢山の実験を行なったが, その一部を紹介しよう。照射は原子炉中の放射線と, 試料中に ^{235}U のガラス燃料を入れて核分裂片による照射も行なった。

1 気圧の実験: 第10表は $\text{N}_2:\text{O}_2$ の混合比を 4:1, 1:1, 1:4 にかえて NO_2 と N_2O の生成の G 値を求めたものである。この実験は 1 気圧, 70°C で行なった。 $\text{N}_2:\text{O}_2=1:4$ の場合には NO_2 生成の G 値は小線量で高い値を示すが, その収量はわずかである。大線量になるほど $G(\text{NO}_2)$ は減少するが, かなりの NO_2 がえられる。逆に 4:1 の場合には $G(\text{NO}_2)$ も小さく, その収量も低い。この結果, 常圧では酸素の多いほど有利である。

高圧の実験: 非常に沢山の実験を行なった中から, その一部を第11表に示す。約 3 気圧の空気を原子炉中で照射したものである。最終生成物として N_2 , O_2 の他にある程度の NO_2 と N_2O がえられる。線量を 2 倍にすると O_2 は減少し, N_2O は増加し, N_2O はあまりかわらない。さらに線量を 3 倍にすると O_2 は全く消費されてすべて NO_2 にかわる。

酸素の濃度を増して実験すると、2:1の系では NO_2 の生成量はさらに増加し、大線量では O_2 は全く消費される。1:1の系ではチッ素が不足しており、大線量の照射後も20%の酸素が残っていた。

第12表は原子炉による照射の1例で、 ^{235}U を入れて照射したものと、入れないで照射したものとがある。燃料を入れると放射線の強さは100~1,000倍以上に増加する。小さい試料容器に数mgの ^{235}U を入れても非常に高温となるので、真の反応温度を知ることができなかった。実験例Ⅰは55℃で $\text{N}_2:\text{O}_2=1:1$ の混合比で高压において照射したものである。 NO_2 の濃度がその飽和圧力を越えるほど生成されると、照射中 NO_2

が凝縮して N_2O_4 (液体)となる。そこで液体の N_2O_4 が放射線で分解しないことを確かめた(すなわち $G(-\text{N}_2\text{O}_4)<0.01$ であった)。このことは N_2-O_2 混合物を比較的低い温度でしかも高压で照射すると、直接に N_2O_4 液体を求めることができることを示ものである。Ⅱは $\text{N}_2:\text{O}_2=2:1$ の場合で、酸素は全部消費されておりチッ素固定には有力である。Ⅱaは N_2O (100 mmHg)を照射したもので、いまだ相当の N_2O が残っている。Ⅱbはこれに多量の N_2 を入れた系で、照射した結果 NO_2 の分解がいちじるしい。Ⅳは NO_2 について同様の実験をしたもので、多量の N_2 を入れても NO_2 の分解はあまりおとらない。

第12表 N_2-O_2 混合系の照射例

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	試料 番号	中性 束 ($\times 10^{-13}$)	気体	最初の 圧力 (mm)	照射 時間 (hr)	炉内 温度 (℃)	Σr 分子当り の吸収エ ネルギー	最終の 圧力 N_2 (mm)	最終の 圧力 O_2 (mm)	最終の 圧力 NO_2 (mm)	最終の 圧力 N_2O (mm)
I	439	1.3	$\text{N}_2:\text{O}_2$ 1:1	19,000	1,243	55	$2.5 \cdot 10^{10}$	5,390	2,100	7,140	345
II	441	1.3	$\text{N}_2:\text{O}_2$ 2:1	17,000	1,243	55	$3.5 \cdot 10^{10}$	7,980	~5 (NO)	5,470	374
IIa	452	0.5	N_2O	100	324	85	$4 \cdot 10^9$	33.6	2.4	25.9	40.1
IIb	451	0.5	$\text{N}_2:\text{N}_2\text{O}$ 17:1	1,800	324	85	$4 \cdot 10^9$	1,709	53	4.4	11.1
IVa	453	0.5	NO_2	350	324	85	$2 \cdot 10^9$	10.4	2	330	8.6
IVb	454	0.5	$\text{N}_2:\text{NO}_2$ 5:1	2,100	324	85	$4 \cdot 10^9$	1,705	~5 (NO)	316	105

放射線平衡：第6図は1気圧の N_2-O_2 系を 10^9 r 以上照射して、放射線平衡に達した時の最終生成物の組成分布を示したものである。この実験は ^{235}U を入れて行なった。横軸に N_2 と O_2 の混合比がとっており、縦軸は一定の混合比における最終生成物、 N_2 , O_2 , NO_2 , N_2O の生成量を示してある。反応温度40℃と150℃の

第6図 N_2-O_2 系の放射線平衡における組成分布 (1気圧, $<10^{10} \text{ r}$)

2つの曲線が示されているが、この図より高温の方がチッ素固定に適している。

第7図は高压の N_2-O_2 系を85℃で照射して、放射線平衡に達したときの組成分布を示す。これは ^{235}U を

第7図 N_2-O_2 系の放射線平衡における組成分布 (高压, 85℃)

入れないで実験した。1 気圧の場合と大分異なった結果がえられる。すなわち、酸素の混合比が33%以下では O_2 は完全に消費されている。この図で33%のところに引いた線の個所で生成物を見ると多量の NO_2 ができており、 N_2O はわずかである。この結果よりチッ素固定は高压になるほど効率がよくなることがわかる。もし20, 30あるいは100 気圧以上になると、おそらく $G(NO_2) = 8 \sim 10$ くらいに高くなるものと信じられる。

添加物の効果 $N_2 + O_2$ の系に添加物を入れて、これが容易にN原子と反応するようなものであれば、チッ素固定の収量を上げることができる。第13表は O_2 , S_2 , N_2 などの解離エネルギーを示したものである。 N_2 の解離エネルギーは 225 kcal で、 NO のそれは150 kcal であるから、N原子は NO と反応する。また NO_2 はN原子と非常に早く反応することがわかる。そこで他の物質、たとえば SO_3 , SO_2 を入れると、それらの解離エネルギーは NO と NO_2 のそれとの中間に位する。さらに硫黄は熱中性子を捕獲しないから、原子炉中の反応から見ても都合がよい。

もし SO_2 を入れると、N原子と反応して

SO に戻る。それゆえ SO_2 を加えると単に触媒のような働きをして、すべてのチッ素を固定する。

ここでなぜ NO , NO_2 および O_2 などがN原子とよく反応するかを考えて見よう。これらはいずれも常磁性物質である。この他に硫黄も酸素と同じ電子状態を持っているので常磁性である。また SO も常磁性である。放電管の中でN原子を作り、これを SO と反応させた。ところが SO の寿命が短いので、低圧の下でO原子を硫黄と反応させて作った。この実験の結果、

SO とN原子はただちに反応し、N原子と硫黄もただちに反応することがわかった。それゆえ、N原子は常磁性物質と非常に早く反応するものといえる。

そこでN原子を放電管中で作り、これを硫黄蒸気と反応させると容易に NS を合成することができる。これを凍結すれば N_4S_4 として取り出せる。そこで原子炉の中で NS の合成を行なえば、おそらく上手にできるだろうが、不幸にして実験したことがない。

最初には無意味なことと思われることでも、実験して見ると成功をおさめることがある。このようなことは放射線化学にはよくあることで、その例がN-S系である。硫黄は非常に高い沸点をもっているので、おそらく高温に耐えるだろう。このような系を用いれば、原子炉を動力とチッ素固定の2つの目的に使うことができるだろう。

以上で私がこれまで研究してきたことと、これから研究しようと考えていることを述べた。原子炉を利用した放射線化学の研究、とくに核分裂片の反跳エネルギーの利用は非常に興味ある問題で、今後この方面の研究はますますさかんになるものと考えられる。

(抄訳 原研・団野皓文)

— 参 考 文 献 —

- (1) P. HARTECK, S. DONDES : 'Decomposition of Carbon Dioxide by Ionizing Radiation, (I)', *J. Chem. Phys.*, **23**, 902 (1955).
- (2) P. HARTECK, S. DONDES : 'Decomposition of Carbon Dioxide by Ionizing Radiation, (II)', *ibid.*, **26**, 1727 (1957).
- (3) P. HARTECK, S. DONDES : 'Producing Chemicals with Reactor Radiations', *Nucleonics*, **14**, No. 7, 22 (1956).
- (4) P. HARTECK, S. DONDES : 'Strahlenchemie im Reaktor', *Z. Elektrochem.*, **64**, 983 (1960).
- (5) H. von WEYSENHOFF, S. DONDES, P. HARTECK : 'The Reaction of Carbon Suboxide with Oxygen Atoms', *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1526 (1962).