放射性同位体をイオン源とした質量分析

The Mass Spectrometry Using Radioisotopes as an Ion Source

荒谷 美智*・斎藤 信房*

MICHI ARATANI AND NOBUFUSA SAITO

(1971年7月31日受理)

Mass spectrometric studies using solid radioisotopes as an ion source have been made in a pulse counting mode with 16-stage electron multiplier. Two kinds of ion sources using ^{241}Am have been constructed according to the fact that an alpha emitter, when it decays, produces two kinds of energetic particles: an alpha particle and a recoil atom. One is a recoil ion source which makes it possible to observe charge states of recoil ions. The other is a sputtering ion source which makes it possible to detect ions "in situ" where and when they are just produced in a solid phase.

Results with the recoil ion source have shown that +5-charged ions are the most abundant in case of ^{237}Np from ^{241}Am . A discussion has been made in comparison with results from Mössbauer spectroscopic studies.

Both Pd metal layer and cellulose nitrate film have been examined by means of the sputtering ion source. Mass spectra and charge spectra obtained have been discussed in connection with track formation mechanism through passage of energetic particles in a solid phase.

1. ま え が き

放射性物質の研究に質量分析法を適用する場合、大きくわけて二つの場合がある。ひとつは、非放射性物質の場合と同様に、なんらかの強制的手段（たとえば電子衝撃）でイオンをつくる方法である。この場合はパルス計数による検出の必要は生じない。一方、放射性物質の壊変自体を、試料に内蔵されたイオン源と考え、その結果できるイオンをしらべる方法がある。この場合には、パルス計数による検出が不可欠となる。この報告は後者の場合である。

原子核の壊変現象がその周囲の物質に全体としてどのような効果をもつかについて多くの研究が積みかさねられてきた。その方法は、これまで主に溶液化学的分析法であった。最近、種々の物理的方法、たとえばメスバウアー分光法が適用されるようになった。質量分析法は、上述の問題で、とくにその初期過程について重要な知見をあたえると考えられる。この問題で質量分析法の適用をこころみたので報告する。

この種の研究のこころみは、これまで放射性気体についてかなり詳細に研究された例がある。^{1~15)}しかし固相での研究例はすくない。^{16~19)}ここでは、放射性原子が固相にある場合についてのべる。対象としては α 壊変する ^{241}Am （半減期458年）をえらんだ。 α 壊変は、放出されるエネルギーが最も大きい壊変である。すなわち壊変で放出される粒子の運動エネルギーや生成核の運動エネルギー（いわゆる反跳エネルギー）が最も大きい壊変である。これらの一次粒子による全効果は、エネルギー依存性の現象が関与していれば、 α 壊変で最も大きいことが予想される。したがって検出はこの場合に最も容易であろう。検出法そのものが、まだ問題である段階では、 α 壊変が適切と考えられた。

α 壊変の全効果をしらべる場合、上述のふたつの一次粒子 i) α 粒子、ii) 反跳原子のそれぞれについて研究しなければならない。 α 粒子については種々の物質中での飛程エネルギー関係が知られている。²⁰⁾これにもとづいて種々のイオン源が構成された。また反跳原子については、中性であるか、荷電しているか知る必

* 理化学研究所核分析化学研究室（埼玉県和光市広沢）

The Institute of Physical and Chemical Research, Wako-shi, Saitama, Japan.

Fig. 1. Mass spectrometer using solid radioisotopes as an ion source.

要がある。またその荷電数分布も知らなければならない。低エネルギーの重いイオンについても、一応、飛程エネルギーの関係式が出されている。²¹⁾ この場合にも、まず典型的な条件でイオン源が構成された。これらのイオン源は、いずれも特定の一次粒子について特定の現象をみるのに適している。また、壊変にともなう自発的イオンをとり出す点で共通の特徴がある。

2. 装 置

装置の概略をFig. 1に示す。イオン源部、分析部、検出部のうち、装置として特色があるのはイオン源部と検出部である。分析部は、日立RMU-6型質量分析計のと同じものである。

2.1 イオン源の構成原理

Fig. 2. Three regions by α -emitters in solid.

$R < R_{Np}$: Region I

$R_{Np} < R < R_{\alpha}$: Region II

$R > R_{\alpha}$: Region III

Fig. 2に、イオン源をつくるときの基本的な考えを図式的に示した。 α 放射体、たとえば ^{241}Am が固相にあ

る場合、固相は原理的に三の領域にわけられる。簡単のため、 α 放射体が二次元的に分布しているとする。

^{241}Am からの ^{237}Np の反跳飛程を R_{Np} 、 α 放射体の位置を $R=0$ とすれば、 $0 \leq R \leq R_{Np}$ が領域Iである。この領域は、 ^{237}Np の加速粒子(原子またはイオン)の衝撃を受けるところである。また、 α 粒子の飛程を R_{α} とすれば、 $R_{Np} < R \leq R_{\alpha}$ が領域IIで、 α 粒子だけの衝撃を受ける領域である。これ以外が領域IIIで、一次粒子の衝撃を受けないところである。領域Iは α 粒子の飛程内にあるが、 α 粒子の通過時間は大部分領域IIですごされるので、領域Iでの効果は無視されよう。

ここで、二つのイオン源が原理的に可能である。ひとつは、領域Iを真空中で電場におく方式である。¹⁸⁾ この場合には、反跳イオンおよびそれに関連して生じる二次イオンが観測にかかってくる。もうひとつは、領域IIを真空中で電場におくやり方である。²²⁾ ここでは α 粒子およびそれによる二次イオンが観測される。両者を区別するために、前者を反跳イオン源、後者をスパッターイオン源と呼んでおく。両者とも、領域内のどこを表面にするかによって、無数のイオン源がありうる。しかし、この報告では、反跳イオン源は $R \approx R_{Np}$ であり、スパッターイオン源は $R \geq 1/3 R_{\alpha}$ である。

2.2 反跳イオン源とスパッターイオン源

反跳イオン源をつくるには、電気化学的析出または電着によって放射性同位体を金属表面につけ、拡散または蒸着によってそれらが金属内部の任意の深さに分

布するようにすればよい。深さは α 線スペクトルのシフトから計算される。

スパッターイオン源は、 α 線源の上に試料薄膜をかさねたものである。 α 線源のつくり方は、手順としては反跳イオン源と同じである。重要な点は、放射性同位体の深さを、反跳イオンの飛程よりもはるかに深くしておくことである。実際に用いたスパッターイオン源の一例をFig.3に示した。イオン源の放射能の量は、どの場合も $\sim 10\mu\text{Ci}$ である。

Fig.3. The ion source for organic thin film(schematic).

- A : High tension electrode
- B1 : Base plate
- B2 : Alpha emitters
- B3 : Absorber layer
- C : Sample
- D : High tension slit
- E : Vacuum: 10^{-7} Torr
- F : Earth slit

Fig.3で、AとDは高電圧のかかる電極で、いずれもステンレス製である。Dはメッシュ状である場合もあるが、スリットであることが多い。Bは全体で α 線源をなしている。Cは試料薄膜である。Eは加速間隔で10mmから15mmの間の任意の距離をえらぶことができる。この真空度は 10^{-8} Torr $\sim 10^{-9}$ Torrがのぞましいが、現在は 10^{-7} Torrが到達真空度である。Fは接地電極で、ステンレスメッシュのついたスリットである。 α 線の作用により試料表面で生成したイオンは電場により表面から引き出され、加速される。これらのイオンはメッシュを通りぬけて分析管に入る。接地電極のスリットは外部（大気圧側）から可変でゼロから最大12mmまで開く。

2.3 分析部

分析部は、分析管と磁場からできている。偏向角は 90° 、軌道半径は200mmである。走査方式は、定電圧における磁石電流の増大による磁場走査と、定磁場における2チャンネル交互電場走査の両方が可能である。この報告での測定はすべて磁場走査によった。

2.4 検出部

検出部は、ゲートバルブ、二次電子増倍管、前置増幅器、パルス増幅器、スケーラー、デジタルプリンターからなっている。イオンのパルス計数で決定的な役割をはたすのは、二次電子増倍管である。ここで用いたのは、Cu-Be電極で16段、初期ゲインが $10^8\sim 10^9$ 程度のものである。印加電圧は最高4000ボルトである。イオンのパルス計数については、一連の基礎的実験を行なったが、すでに報告してある¹⁹⁾ので、ここでは得られた結論だけべる。

二次電子増倍管のゲインには経時変化が見られる。使用開始直後には急速なゲインの減少があり、その後ほぼ一定となり $10^5\sim 10^6$ までは問題なく使用できる。寿命は、個々の管球によってかなり差があるが、平均すると半年程度である。すでにのべたゲートバルブによって、使用後において管球が大気圧にさらされることになったくないため、ゲインの安定性と管球の寿命が保たれると考えられる。

ゲインは、パルス計数でもアナログ方式の場合同様、重要な量であるが、その意味はまったくことになっている。アナログ方式では、ゲインはイオン量の比例定数であり、単純に増幅率と考えてよい。しかし、パルス計数では、ゲインが比例定数となってイオン1コによるパルスの高さが高くなるということはない。ゲインは、イオンによるパルスの、全体としての波高分布をきめている。そこで、イオンのパルス計数が可能なためには、イオンによるパルスが全体として、ノイズパルスと分離されることが必要である。このような条件は現在の装置では、ゲインが 5×10^4 以上のところで実現されることが示された。

また、このような条件では、アナログ方式とパルス計数が共に有効であるようなイオン量の範囲内で、電流値から換算したイオンの個数（単位時間あたりの）と、実際に得られたパルス計数値はよい一致を示している。さらに、この一致は、単荷電イオンビームについてのみならず二荷電イオンについてもみられた。また、原子がことなるイオンや多原子イオンについても同様であった。したがって、イオンによるパルスの、

全体としての波高分布は、イオンの荷電数や種類によって変らず、一定の加速電圧と印加電圧の組合せにおいては、あらゆるイオンについて、イオン1コがパルス1コに対応すると結論された。このことは、塩川・吉原らの測定によっても支持された。¹⁵⁾

2・5 装置と観測内容の関連

以上のようにして確立されたパルス計数が、壊変直後の系に適用されるのであるが、ここで“壊変直後”の内容を具体的に示しておく方が、結果の意味を一層明確にするとと思われる。あるイオンが、イオン源からひき出されて検出部に達するまでの時間を t とすると t は次のようにあらわされる。

$$t = t_A + t_T \quad (1)$$

t_A はイオンが加速間げきにある時間、 t_T はイオンが等速ではこばれる時間である。

$$t_A = (M/2V)^{1/2} \times 2d_A \times 10^{-6} \text{ (sec)} \quad (2)$$

$$t_T = (M/2V)^{1/2} \times d_T \times 10^{-6} \text{ (sec)} \quad (3)$$

ここで、 M はイオンの質量で原子質量単位の値である。 V は加速電圧で、単位はボルトである。 d_A は加速間げき、 d_T は加速されてからのイオンの行路で、単位はいずれもcmである。 M を単原子の単荷電イオンと考え、 V 、 d_A 、 d_T に実際の装置によってきまる値を入れてみると、

$$2 \times 10^{-8} \text{ sec} \leq t_A \leq 6 \times 10^{-7} \text{ sec}$$

$$1 \times 10^{-6} \text{ sec} \leq t_T \leq 2 \times 10^{-5} \text{ sec}$$

のようになる。これは、まず次のことを意味する。壊変直後 $10^{-8} \sim 10^{-7}$ 秒にくらべて短かい時間に完了している現象については、系をみだすことなく観測がおこなわれる。一方、壊変後 $10^{-8} \sim 10^{-7}$ 秒後におこる現象については、観測が系をみだし、また、その現象の効果が観測結果のなかにあらわれる。さらに、壊変後 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ 秒か、それよりおそくおこる現象については観測されない。そのような後続現象は検出部に到達してからおこることになる。他の適当な方法によれば検出部で観測されよう。^{注1)}以上のべた種々の特徴的な時間は、用いる装置と対象核種できまるものであるが、質量分析計のわく内では、ほぼ固有と考えられる。こ

注1) 壊変生成物が放射性である場合には、それをイオンコレクターにあつめて、放射能をしらべればよい。また、適当な物質をイオンコレクターに用いて飛跡を観察することによってカウントしてもよい。

れらの時間は、壊変によって生成した核の励起状態の寿命と比較できる場合が多い。したがって、ここで用いられたような装置は、一般に、壊変直後の現象、たとえばオージェ効果や、さらにその後続現象、たとえば γ 線の内部転換の効果の研究に本質的に適合している。

このような観点からの、装置としての今後の問題は、加速電圧をあげること、加速間げきを可変にすること、イオンの行路を可変にすることが考えられる。

3. 実験とその結果

^{241}Am の α 壊変に関連して次の測定をおこなった。

- 1) 反跳イオン源による $^{237}\text{Np}^{n+}$ の荷電スペクトル
- 2) スパッターイオン源による Pd^+ の質量スペクトル
- 3) スパッターイオン源によるニトロセルロースからのイオンの質量スペクトルおよび荷電スペクトル

3・1 $^{241}\text{Am} \rightarrow ^{237}\text{Np}$ の荷電スペクトル

これについては、一部報告した¹⁹⁾が、要点をのべる。まず $^{237}\text{Np}^+$ に相当する M/e 範囲を十分低速度で走査する。次に $^{237}\text{Np}^{2+}$ に相当する M/e 範囲を同様に走査する。以下順に $^{237}\text{Np}^{n+}$ に相当するところを走査する。このようにして得られた各種ピークの最大をあたえる位置での計数率をTable 1に示した。 $^{237}\text{Np}^{5+}$ が最も多く、 $^{237}\text{Np}^{4+}$ 、 $^{237}\text{Np}^{6+}$ 、 $^{237}\text{Np}^{3+}$ の順に減少している。 $n=9$ 以上のものも存在するが、微量で、かつデータのばらつきが多いので、今後の問題と考えられる。

Table 1. Recoil ion species.

Ion	Counting rate
Np^{1+}	$9 \pm 3 \text{ cpm}$
Np^{2+}	$50 \pm 7 \text{ cpm}$
Np^{3+}	$120 \pm 11 \text{ cpm}$
Np^{4+}	$183 \pm 14 \text{ cpm}$
Np^{5+}	$198 \pm 14 \text{ cpm}$
Np^{6+}	$150 \pm 12 \text{ cpm}$
Np^{7+}	$54 \pm 7 \text{ cpm}$
Np^{8+}	$29 \pm 5 \text{ cpm}$

3・2 Pd^+ の質量スペクトル

$^{241}\text{Am} \rightarrow ^{237}\text{Np}$ において、 ^{237}Np の影響はないが α 粒子の飛程には入る位置で Pd^+ を測定した。その質量スペクトルをFig. 4に示した。上段は Pd の自然存在比を示す。上段と比較して $M/e 105$ のピークが大きい

Fig. 4. Mass spectrum of Pd^+ ions from sputtering ion source (lower) and abundance ratio of Pd isotopes (upper).

点をのぞいては、問題点はない。M/e 105 も含めて、再現性は良好である。

3.3 ニトロセルロースからのイオンの質量スペクトルおよび荷電スペクトル

$^{241}\text{Am} \rightarrow ^{237}\text{Np}$ の際放出される α 粒子がニトロセル

ロース膜中を通過して、停止する付近をイオン源として、そこから引き出されるイオンについて質量スペクトルを測定した。結果を Fig. 5 に示した。用いたニトロセルロース膜は、可ぞ剤として30%のショウノウをふくみ、純度としては70%である。膜としての元素組成を Table 2 に示した。

Table 2. Compositions of cellulose nitrate films.

	CN-1 %(W)	CN-2 %(W)	C. V. %(W)	C. V. %(A)
H	4.53	4.68	4.49	39.63
C	38.59	38.91	38.92	28.60
N	8.51	8.80	8.55	5.37
O	48.37	47.61	48.04	26.40
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

4. 考 察

$^{241}\text{Am} \rightarrow ^{237}\text{Np}$ の α 壊変²³⁾ は、その壊変径路が複雑であることに特徴がある。壊変図を Fig. 6 に示した。図の上段は $^{210}\text{Po} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ の α 壊変²⁴⁾ で、単純な場合の典型として示した。これについてはすでに報告した。^{18, 19)} $^{241}\text{Am} \rightarrow ^{237}\text{Np}$ では、単純な α 壊変 (α 粒子の放出だけで完了する核壊変) につづいて、種々の γ 線放出がともなう。これらの γ 線のうちでとくに注目すべきものは、Fig. 6 で γ_M としてあらわされている 59.54 KeV γ

Fig. 5. Mass spectrum of ion species from cellulose nitrate film irradiated with ^{241}Am alpha ray source.

Fig. 6. Decay scheme of ^{241}Am (lower) in contrast with that of ^{210}Po (upper).

線²⁵⁾である。これは 6.3×10^{-8} 秒という半減期²⁶⁾をもつ励起状態と関連している。この時間は、壊変後 $10^{-8} \sim 10^{-7}$ 秒の間に入っており、すでにのべたように、この間におこる現象の効果は観測結果のなかにあらわれる。いいかえれば、この励起状態を経て壊変して行く効果が観測される。この点が $^{241}\text{Am} \rightarrow ^{237}\text{Np}$ の壊変を利用する測定の特徴である。

4.1 $^{237}\text{Np}^{n+}$ の荷電スペクトル

^{241}Am の壊変で α 粒子放出のみによる効果は、後続する γ 線放出によって影響を受ける。その全体としての効果が荷電スペクトルにあらわれていると考えられる。 α 粒子放出に際して ^{237}Np は反跳エネルギーを得て固体中を約 $100 \text{ \AA}$ 移動する。これに要する時間はM. Kaplanによれば 10^{-13} 秒程度である。²⁷⁾したがって、 ^{237}Np が 10^{-7} 秒程度の半減期の準位から γ 線放出するのは、反跳停止位置、または飛程末端部である。これは、はじめJ. A. Stoneによって $^{241}\text{Am} \rightarrow ^{237}\text{Np}$ の 6.3×10^{-8} 秒の励起準位についてメスbauer効果が観測

された²⁸⁾ことにもとづいている。反跳イオン源においては、飛程末端部はイオン源表面付近にある。 ^{237}Np は、固体中であるか、真空中であるかを問わず、表面付近で運動エネルギーをうしなった状態になっている。したがって、 γ 線放出が起るのもまた同じ位置である。この γ 線は、内部転換電子放出をおこなう部分が、 γ 線として放出される部分より多いことが知られている。²⁹⁾このため、表面付近でほとんど運動エネルギーを失っている ^{237}Np は、この位置で内部転換電子放出してイオン化する。このときのイオンの分布が、荷電スペクトルにあらわれていると考えられる。

W. De Wiclawik によって $^{241}\text{Am} \rightarrow ^{237}\text{Np}$ の α 壊変が、われわれとは独立に研究された。¹⁷⁾実験の条件は種々の点でことになっているが、もっとも大きなちがいはイオン源にある。Fig. 7にイオン源のちがいを図式的に示した。この場合は、反跳生成物がはじめて真空中にあるため、メスbauer効果による結果とは比較できないが、 6.3×10^{-8} 秒の励起準位の影響はあきらかに示されている。

Fig. 7. Recoil ion source.

^{241}Am の α 壊変で生成する ^{237}Np の荷電状態について、J. Galらはメスbauer一分光学的研究をおこない、二、三の特定の固相中で $+3$ 、 $+4$ 、 $+5$ であることを見出した。³⁰⁾この結果は、質量分析的方法による場合と本質的に同じ傾向を示しており、両方法は、ある条件のもとで、たがいに比較しうるものであるということができよう。ある条件というのは、質量分析では、反跳した ^{237}Np がほとんど静止している状態にある一方、メスbauer効果では、 ^{237}Np が静止している状態にあるというちがいはあっても、いずれも壊変後

10⁻⁷秒たっているということである。

4.2 Pd⁺の質量スペクトル

金属中の飛跡は、エッチングして光学顕微鏡による観測では検出されないが、多結晶薄膜にして電子顕微鏡で観察すると、いわゆる線状の飛跡ではないが、イオンの通路に沿って多数の点状のものが見出される。³¹⁾ スパッターイオン源を用いて、 α 粒子による金属イオンが観測されることは、上にのべた広義の“飛跡”の形成と何らかの関連があると考えられる。スパッターイオン源は、金属についてもイオン化の初期過程を観測できるものであるため、他の方法では観測が不可能かまたは困難である場合にも、種々の固体中での放射線損傷を微視的にしらべて行く上で有力な手段を提供するであろう。

また、最近イオンマイクロアナライザー(IMA)やイオンプローブ質量分析計(IPMS)の開発がおこなわれている³²⁾が、スパッターイオン源は、これらの大がかりな装置のイオン源と原理的にまったく同じである。さらに利点として、簡単の上ないものであることがあげられる。²⁴¹Amのように長半減期の核種を α 線源として用いる場合には、一次イオン化粒子の強度が一定であるとみなされてよく、線源交換は必要ない。

以上のようにスパッターイオン源は、基礎的にも応用的にも今後有用であることが期待される。Pdについては、まだ測定の一例ということ以上の意義はないが、M/e 105 ピークの問題など、今後の課題のいとぐちであろう。触媒にも用いられる特異な金属であることを考えると、残留ガスとの相互作用の存在が示唆される。³³⁾

4.3 ニトロセルロースからのイオンの質量スペクトルおよび荷電スペクトル

ニトロセルロース膜の放射線分解における可能な生成物の種類として正イオン、負イオンおよび遊離基が考えられる。質量分析の方法では正イオンおよび負イオンの観測が可能であり、本実験で用いた装置は性能上いずれも測定可能であるが、他の実験との関係上ここでは正イオンのみに着目した測定にとどまっている。負イオンについては、たとえばパルス計数における検出効率など、検出に関する基本的問題がのこっているが、原理的にも性能的にも測定可能であるので、今後の主要な課題のひとつであろう。一方、正イオンについては、すでに装置と観測内容の関連についてのべたことから示されるように、イオン源から引き出されるまでの時間内に中和されなかったイオンのみが観測される。このような制限のもとにはあるが、正イオン

のスペクトルは種々の推察を可能にする。

Fig.5に示したように種々のイオンがニトロセルロース膜から生じている。これらのイオンはいずれも、 α 粒子がニトロセルロース膜中を通過したとき、その通路近くで生じたものと考えられる。イオン源の電場によってこれらのイオンが引き出されることなく、その生成位置にとどまるなら、そこで中和、再結合がおこり、 α 線の影響を受けなかったところとは異なった状態で安定化した部分が生じるであろう。このような部分が実際存在することは、エッチングによる飛跡の出現によってすでにふくから知られていた。飛跡の潜像あるいは原飛跡といわれるのはこの部分のことである。 α 線照射のもとでイオン源として用いられたニトロセルロース膜では、生じたイオンが電場によって引き出されて真空中へ出て行くため、イオン化する以前の原子または原子団があったところは空孔または空隙としてのこるであろう。このことは、照射時の電場がエッチングの速度を増す³⁴⁾という実験事実からも支持されよう。金属の場合と同じように、有機物質の場合もスパッターイオン源により、固相中における放射線損傷の初期過程を微視的に追跡することができる。

一方、飛跡の生成機構については、これまで、(1)陽イオンの生成とその役割を重要視するイオン爆発モデル(Ion explosion model)³⁵⁾と、(2)二次電子の作用を重要視する δ 線モデル³⁶⁾が提案されている。スパッターイオン源による質量分析研究は、これらの基本的な問題にも寄与できよう。

Table 3. Relative intensities of ions.

	CN-1	CN-2	C. V.
H ⁺	85.20	86.57	39.63
C ⁺	6.50	6.03	28.60
N ⁺	2.80	2.85	5.37
O ⁺	5.50	4.55	26.40
Total	100.00	100.00	100.00

いま、各種イオンのうち、大部分をしめているイオン種を選ぶとすれば、それは単原子の単荷電イオンである。これらのイオンの相対量を百分率で示すとTable 3のようになる。表の三列目の値は膜中の中性原子としての百分率である。この表から考えられることは、Hはイオンになりやすく、CとOはイオンになりにくく、両者の程度は同じ位であり、Nは、Hほどイオンにはならないが、CやOよりはなりやすいということ

Table 4. Ionization factors.

Species	CN-1	CN-2
$H \rightarrow H^+$	9.5	10.4
$C \rightarrow C^+$	1.0	1.0
$N \rightarrow N^+$	2.3	2.5
$O \rightarrow O^+$	0.9	0.8

である。有機物ではCが骨格を形成しているので、Cを基準原子ときめ、Cが C^+ になる程度を1.0として、他の原子がそれぞれイオンになる程度を規格化した値をTable 4に示した。これは、膜の中で特定の結合状態および混合状態にある中性原子が、その単荷電イオンとなる傾向をあらわす量である。これをイオン化係数とよんでおく。Oのイオン化係数はCと同じ程度とみなすことができるが、これは、OもCと共にニトロセルロースの骨格をなしていることと関連があると考えられる。これに対してNについてはCの約2倍である。また、HについてはCの約10倍である。NとHについての共通点は、いずれも骨格をなしている原子ではなく、骨格についている原子だということである。

Fig. 8. Charge spectra of the elements contained in cellulose nitrate film.

一方、C, N, Oの二荷電イオンに着目すると、いずれも単荷電イオンの約20分の1存在している(Fig. 8)。この比率は、電子衝撃によるイオンの場合に通常見られる比率と同程度である。一方、イオン化の機構として放電現象が大きく寄与しているような場合、一般に多荷電イオンが大量に見出されることはよく知られた事実である。さきにのべた飛跡形成についてのイオン爆発モデルは、本質的には固体内の局部的絶縁破壊を想定していると考えられる。したがって、このモデルによれば、C, N, Oのイオン化に際して大量の多荷

電イオンが見出されると予想される。しかし、実際の結果は、上にのべた通り、多荷電イオンは多くない。単荷電イオンと二荷電イオンの比率は、イオン爆発モデルよりもむしろ δ 線を支持するようになる。

単原子イオンのほかに、 CH^+ , CH_3^+ , NO_2^{2+} , NO^+ , NO_2^+ のような多原子イオン^{注2)}が見出されるが、より単純なイオンの寿命と装置の特性時間からみて、これらはいずれも、分子の骨格についている原子団から直接イオン化してきたものと考えられる。このことは、単原子イオンの場合、骨格をなしているもののイオンよりも、骨格についているHのイオンが圧倒的に多かったことと矛盾しない結果である。この結果は、積極的に δ 線モデルを支持するものとはいえないが、 δ 線モデルからも可能な結果であるといえる。

一方、イオン爆発モデルからは、構造よりも組成を反映した固体全体としての無差別的なイオン化がおこるものと予想されるが、実際は多原子イオンも見出されている。したがって、このようなことを考慮してもイオン爆発モデルは支持されにくく、 δ 線モデルは否定されない。

以上により、ニトロセルロースから α 線によって生じるイオンの質量スペクトルおよび荷電スペクトルは、その飛跡形成の機構としてイオン爆発モデルではなく、 δ 線モデル、または δ 線モデルが大きな役割を演じうる他のモデルが妥当であることを示していると結論される。

5. むすび

放射性同位体による反跳イオンおよびスパッターイオン源を用いて、核壊変によるイオン化現象や、放射線による固体内の現象の初期過程を質量分析的方法で研究した。個々の問題のそれぞれについては、なお今後の検討にまつべき点は多いが、その方法の妥当性と有効性は広い範囲にわたって示されたと考えられる。放射性同位体または放射線が本質的な役割を演ずると考えられる自然の種々のレベルの問題に対して、今後

注2) 岡野純教授の私信によれば、飛程末端部には巨大分子があるという説もある由である。本報告では、初期過程に着目して測定しているため、分解生成物しか観測されていない。しかし、これらの分解生成物が固体中にとどまると、安定化した場合、他の分解されない分子を架橋させて、はじめあったものより巨大な分子をつくる可能性は十分考えられる。このような現象は初期過程として見るよりも、放射線効果の蓄積とその経時変化の過程として見る方がより適切であろう。いずれにしても飛程末端部は反応の場として重要であると思われる。

それぞれに適したイオン源を構成することによって、この方法が適用可能となるであろう。

謝 辞

^{241}Am の α 線スペクトルの測定については、理化学研究所研究員大塚秀子氏に大変お世話になった。

また、 $^{241}\text{Am} \rightarrow ^{237}\text{Np}$ の壊変に対する質量分析の方法とメスbauer分光学的方法との比較に関連して、お茶の水女子大学理学部佐野博敏教授には、とくに ^{237}Np の 6.3×10^{-8} 秒準位の効果に注目され、貴重な討論の機会をあたえられた。

ニトロセルロースの放射線分解に関する問題では、理化学研究所放射線化学研究室主任研究員今村昌博士から詳細にわたって御教示をいただいた。

ここに各位への謝意を表する。

文 献

- 1) A. H. Snell and F. Pleasonton, *Phys. Rev.*, **97**, 246 (1955).
- 2) S. Wexler and D. C. Hess, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1382 (1958).
- 3) A. H. Snell, F. Pleasonton and T. A. Carlson, "Chemical Effects of Nuclear Transformations", Vol. 1, p. 148, (1961), IAEA, Vienna.
- 4) T. A. Carlson, A. H. Snell, F. Pleasonton and C. H. Johnson, "Chemical Effects of Nuclear Transformations", Vol. 1, p. 155, (1961), IAEA, Vienna.
- 5) S. Wexler, "Chemical Effects of Nuclear Transformations", Vol. 1, p. 115, (1961), IAEA, Vienna.
- 6) T. A. Carlson and R. M. White, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2883 (1962).
- 7) S. Wexler, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1992 (1962).
- 8) T. A. Carlson, *Phys. Rev.*, **130**, 2361 (1963).
- 9) T. A. Carlson, *Phys. Rev.*, **131**, 676 (1963).
- 10) C. H. Johnson, F. Pleasonton and T. A. Carlson, *Phys. Rev.*, **132**, 1149 (1963).
- 11) T. A. Carlson and R. M. White, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2075 (1963).
- 12) T. A. Carlson and R. M. White, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2930 (1963).
- 13) T. A. Carlson and R. M. White, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1748 (1963).
- 14) M. Inoue and S. Wexler, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5730 (1969).
- 15) T. Shiokawa, K. Yoshihara, M. Yagi, T. Omori, H. Kaji, M. Hiraga, T. Nagatani and Y. Takita, *Mass Spectroscopy*, **18**, 1230 (1970).
- 16) K. Gunter, F. Asaro and A. C. Helmholtz, *Phys. Rev. Letters*, **16**, 362 (1966).
- 17) W. De Wiclawik, *Comptes rendus*, **266**, B577 (1968).
- 18) M. Aratani and N. Saito, *IPCR Cyclotron Progress Report*, **3**, 91 (1969).
- 19) M. Aratani and N. Saito, *Mass Spectroscopy*, **18**, 906 (1970).
- 20) 三浦・菅・俣野, 放射線計測学, p. 11, 裳華房, (1960).
- 21) J. A. Davies, J. D. McIntyre, R. L. Cushing and M. Lounsbury, *Canadian J. Chem.*, **38**, 1535 (1960).
- 22) 荒谷・斎藤, 第14回放射化学討論会講演要旨集, p. 104, (1970).
- 23) C. M. Lederer, J. M. Hollander and I. Perlman, "Table of Isotopes", p. 430, John Wiley & Sons, (1968).
- 24) C. M. Lederer, J. M. Hollander and I. Perlman, "Table of Isotopes", p. 396, John Wiley & Sons, (1968).
- 25) E. K. Hyde, I. Perlman and G. T. Seaborg, "The Nuclear Properties of the Heavy Elements., Vol. II", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, (1964).
- 26) J. K. Beling, J. O. Newton and B. Rose, *Phys. Rev.*, **87**, 670 (1952).
- 27) M. Kaplan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 231 (1966).
- 28) J. A. Stone and W. L. Pillinger, *Phys. Rev. Letters*, **13**, 200 (1964).
- 29) T. Yamazaki and J. M. Hollander, *Nucl. Phys.*, **84**, 505 (1966).
- 30) J. Gal, Z. Hadari, E. Yanir, E. R. Bauminger and S. Ofer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2509 (1970).
- 31) D. Van Vliet and L. T. Chadderton, *Phil. Mag.*, **16**, 275 (1967).
- 32) たとえば A. E. Barrington, R. F. K. Herzog and W. P. Poschenrieder, *J. Vac. Sci. Tech.*, **3**, 239 (1966). H. Nishimura and J. Okano, *Jap. J. Appl. Phys.*, **8**, 1335 (1969). H. Tamura, S. Yamamoto and T. Kondo, *J. Vac. Soc. Jap.*, **14**, 42 (1971). 草尾・中村・小西, 日本質量分析学会第19回年会(昭和46年)講演要旨集, p. 33, (1971).
- 33) M. Aratani, *Mass Spectroscopy*, **18**, 1169 (1970).
- 34) H. Crannell, C. J. Crannell and F. J. Kline, *Science*, **166**, 606 (1969).
- 35) R. L. Fleischer, P. B. Price and R. M. Walker, *J. Appl. Phys.*, **36**, 3645 (1965).
- 36) E. V. Benton and W. D. Nix, *Nucl. Instr. and Methods*, **67**, 343 (1969).