反跳インプラメンテーションによるテクネチウムなどの 新物質の合成とその生成機構

(1984 年 3 月 31 日 受理)

吉原 賢二*・関根 勉

反跳インプラメンテーションによる化学反応は新物質の合成に応用できるが、本研究ではその機構に関するいくつかの新事実を見いだした。 β -ジケトン錯体混合系をとり上げ、原子炉照射、電子直線加速器照射、サイクロトロン照射により、 (n, γ) , (γ, n) , (d, xn) 反応による ^{51}Cr 反跳原子をインプラメンテーションした。 $[\text{Fe}(\text{acac})_3]-[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ に対する ^{51}Cr のサイクロトロン反跳インプラメンテーションでは $^{51}\text{Cr}(\text{acac})_x(\text{dpm})_{3-x}$ ($x=0\sim3$) の化学種が得られ、反跳置換型の生成物 $^{51}\text{Cr}(\text{acac})_3$ と $^{51}\text{Cr}(\text{dpm})_3$ は引き抜き型の生成物よりもずっと多く、反跳置換反応が引き抜き反応よりも重要であることを示した。これは Rössler のレニウム化合物における結論と逆である。また $^{51}\text{Cr}(\text{dpm})_3/^{51}\text{Cr}(\text{acac})_3$ の生成比は $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]/[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ 1 の場合でも 1 よりもずっと大きく、またエネルギー依存性を示し、ビリヤード球模型では説明されない。また $[\text{Cr}(\text{acac})_3]-[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ と $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]-[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ 混合系を用い、 ^{51}Cr による鉄原子の反跳置換を調べたところ、反跳置換反応にしいエネルギーが存在することを示す結果を得た。従来この辺の知見はまったく欠けており反跳インプラメンテーションの有用性が明らかになった。

1 緒言

インプラメンテーション (implantation) は半導体作製のために非常によく用いられている手段である。問題の物質の外部から電場加速したイオンを打ちこみ、その物質内部に取りこんで物性を変える。超高純度ケイ素 (IV 価) に III 価のガリウム、あるいは V 価のリンを打ちこんで半導体特性を賦与する。また金属パラジウムに水素を注入 (implant) し、ふつうは到達できない高濃度の水素吸収体をつくり、超電導性物質を得ることができた。

このように物性的にみて新しい物質の創造のほかに、化学的に新しい物質をつくりだすこともできる。この方法は 1960 年代に西ドイツの Baumgärtner ら¹⁾によってはじめられたが、その後あまり研究されることなく放置されていた。1974 年ごろからふたび注目されはじめ、現在日本と西ドイツでもっとも活発に研究が行なわれている。なかでもインプラメンテーションによる高エネルギー反応の機構の解明は従来のホットアトム化学ではわかっていなかった機構にも光を投げるものとして興味がある。

たとえば西ドイツの Rössler ら²⁾は反跳インプラメンテーションの反応で反跳置換反応のほかに反跳引抜反応があり、むしろ後者の方が重要であると指摘した。

著者らの研究室では反跳インプラメンテーションをまず新しい化合物合成の手段として取り上げ、テクネチウムとプロメチウムの新しい化合物をいくつか合成した。関連のある反跳法合成の結果と合わせ、表 1 に示しておく。とくにテクネチウムの低原子価の錯体は通常の方法ではつくりにくく、合成のステップも多く、時間がかかり、酸化を防ぐための細い注意が必要であるが、この反跳インプラメンテーションによれば、反跳源と捕集体の混合物を照射するだけで一挙に合成が行なわれ、あとは適当な分離法を適用してやればよい。非常に単純な方法である。ただ問題は収率が低いことであるが、熱アニーリングによって収率を上げる工夫も報告されている¹⁰⁾。

2 原理

インプラメンテーションにはイオンインプラメンテーションと反跳インプラメンテーションがあり、前者は数 keV から数十 keV に電場加速したイオンを打ちこみ、後者は核反応による反跳エネルギーをもった反跳粒子を打ちこみに使う。この報告では後者の反跳インプラメンテーションを対象とした。

反跳インプラメンテーションは図 1 に示すように A の反跳源 (source) と B の捕集体 (catcher) を混合し、A で核反応を起こし、反跳原子を A から脱出させ、B に注入してその飛程の末端で化学反応を起こす。反跳インプラメンテーションの捕集体への飛込収率をきめる要素の一つは A からの脱出効率であり、これには球形モデルを使った Pauly-Süe の式¹¹⁾がある。図 2 に示すように半径 r の球体内で反跳が起こり、飛程 l の反跳原子が球体外にで

東北大学理学部化学科, 980 仙台市荒巻字青葉

- 1) F. Baumgärtner, P. Reichold, "Chemical Effects of Nuclear Transformations", Vol. 2. International Atomic Energy Agency, Vienna (1961) p. 319.
- 2) K. Rössler, P. Pross, *Radiat. Eff.*, **48**, 207 (1980).

Table 1 Synthesis of new chemical species by recoil techniques involving implantation

Product synthesized	Nuclear processes	Literature
[Tc(acac) ₃] ^{a)}	[Ru(acac) ₃] → [Tc(acac) ₃]	3)
[TcO ₂ (acac) ₂] ^{b)}	[⁹⁹ MoO ₂ (acac) ₂] → [^{99m} TcO ₂ (acac) ₂]	4)
[Tc(acac) ₂]	Mo(d, xn)Tc + [Co(acac) ₂] → [Tc(acac) ₂]	4)
[Tc(hedta)]	Mo(d, xn)Tc + [In(hedta)] → [Tc(hedta)]	5)
[Tc(bta) ₃]	Ru(γ, p)Tc + [Fe(bta) ₃] → [Tc(bta) ₃]	6)
[Tc(tta) ₃] ^{a)}	[Ru(tta) ₃] → [Tc(tta) ₃]	7)
[TcOPc] ^{b)}	[⁹⁹ MoOPc] → [^{99m} TcOPc]	8)
[Pm(dpm) ₃]	Sm(γ, p)Pm + [La(dpm) ₃] → [Pm(dpm) ₃]	9)
[Pm(bta) ₃]	Sm(γ, p)Pm + [Fe(bta) ₃] → [Pm(bta) ₃]	6)

a) Hot-atom chemical reaction.

b) β-Decay synthesis.

Chemical substances without any mark are synthesized by recoil implantation.

Fig. 1 Recoil implantation

Fig. 2 Model of recoil ejection by Pauly-Süe

る確率が収率Yとしてあらわされる。

$$Y = \frac{3}{4} \frac{l}{r} \left[1 - \frac{1}{12} \left(\frac{l}{r} \right)^2 \right] \quad (1)$$

捕集体に入る収率(y)はさらにある係数がかかったものとなる。

$$y = kY \quad (2)$$

kは反跳源が捕集体によって無限希釈され、粒子表面に不純物がなく、すき間に妨害物質がなければ1となる。しかしふつうは1

- 3) K. Yoshihara, T. Omori, H. Kido, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1733(1977).
- 4) T. Sekine, K. Yoshihara, *Radiochim. Acta*, **29**, 139 (1981).
- 5) K. Yoshihara, T. Omori, T. Sekine, M. Saito, *Radiochim. Acta*, **29**, 131(1981).
- 6) K. Yoshihara, M. Saito, T. Sekine, *ibid.*, **30**, 25 (1982).
- 7) T. Okamoto, T. Omori, K. Yoshihara, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **85**, 245(1984).
- 8) K. Yoshihara, H. Sugawara, T. Sekine, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **56**, 349(1982).
- 9) M. Sakanoue, Y. Shiota, H. Shimozaawa, K. Yoshihara, *Radiochim. Acta*, **24**, 77(1977).
- 10) K. Yoshihara, G. K. Wolf, F. Baumgärtner, *ibid.*, **21**, 96(1974).
- 11) G. Harbottle, N. Sutin, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1344 (1958).

より小さい値で、混合条件により支配される。

反跳原子が反跳源表面からでたときは大きなエネルギーをもって、反跳源深部からでたときは途中のエネルギー損失により小さなエネルギーをもって捕集体に入りこむことになる。そのエネルギーは0から最大エネルギー(表1の⁹⁹Mo(d, n)^{99m}Tc反応の場合には680 keV)まで幅広い分布を示す。

捕集体内部における化学反応は反跳原子の飛程にそう分解(一種の放射線分解と見なすことができる)と飛程末端における最終の化学形分布をきめる反跳原子反応に区別できる。飛程末端における反跳原子反応はホットアトム化学では反跳原子の初期エネルギーにあまり関係しないといわれる。インプランテーションの場合にどうなるかは後に検討することにする。

反跳インプランテーションによって起こる化学反応はふつうのホットアトム化学で取り扱う反応に類似していると考えられている。しかし、反跳インプランテーションでは図1のAの反跳源とBの捕集体の組合せが自由に変えられ、組み合わせの数として非常に豊富になる。この点ホットアトム化学で得られない反応系が得られ、ホットアトム化学で得られないような情報を得るように工夫することができる。新奇な化合物合成に役立て、新しい反応機構を追求することも容易になる場合がある。

3 実 験

3.1 照射装置

本研究で用いた照射装置は東北大学300 MeV電子直線加速器、東北大学40 MV AVFサイクロトロン、立教大学トリガーII型原子炉である。

図3に東北大学300 MeV電子直線加速器の低温照射装置を示す。通常50 MeVの電子エネルギーを用いて反跳インプランテーションの実験を行なっている。電子ビームをγ線に変換するには厚さ1 mmの白金コンバーターを用いた。この条件ではγ線が混入するので電子を除くため掃引磁場を用いて電子を除き、純粋なγ線ビームを得た。磁場の後方に穴をあけ、そこに照射用のターゲットをセットした。

照射用ターゲットの冷却は液体窒素のタンクから蒸発する窒素ガスをさらに液体窒素で冷却して吹きこみ方式を採用した。この方式では最低-130℃、長時間でも-110℃くらいまでの冷却が保証できる。

また、図4に東北大学40 MV AVFサイクロトロンにおける

Fig. 3 Low temperature irradiation assembly of an electron linear accelerator

Fig. 4 Low temperature irradiation assembly of an AVF cyclotron

低温照射装置を示した。ターゲットは液体窒素で冷却したヘリウムを吹きつけて冷却する。ターゲットは後方からさし入れ、取りだができるようになっている。ヘリウム冷却の場合約 -160°C まで冷却できる。ビーム中心はちょうどターゲット中心にくるように調整され、かつターゲットの局所的な発熱を避けるようになるべくターゲット全体にあたるようにした。

立教大学原子力研究所のトリガーII型原子炉の回転試料棚を用い、試料をドライアイスに埋没したポリエチレン管をここにおいて1時間照射を行なった。

3.2 試料および測定

試料としてクロムおよび鉄の2,4-ペンタンジオン(アセチルアセトン, Hacac と略記する)および2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン(ジピバロイルメタン, Hdpm と略記する)錯体を合成し、再結晶による精製をくり返した。

混合結晶系をつくる操作として2種の結晶をまぜて昇華精製用管のポートに入れ、注意して昇華を行なった。昇華ゾーンのうちでもっとも濃い部分を取り、両端のうすい部分は捨てた。図5は混合系のX線粉末パターンをそれぞれ単独に昇華した[Fe-

Fig. 5 Comparison of X-ray diffraction patterns of $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$, $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ and the mixed sample

$(\text{acac})_3]$, $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ のX線粉末パターンと比較したものである。図に示すとおり昇華した $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ および $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ はともにはっきりした回折ピークを与えているが、同時昇華した試料は異なるパターンとなっており、それぞれの錯体分子がよく分散していることを示している。この結果から本実験で使用した混合系はよく混合していることが確かめられた。

であり、 $[\text{Fe}(\text{acac})_3]-[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ の場合には反跳源物質としてクロム金属 ((γ, n) 反応) またはバナジウム金属 ((d, xn) 反応) を機械的によく混合して照射を行なった。それ以外の二つの系ではクロムの入った化合物が反跳源を兼ねることになる。

これらの試料はそのままあるいは脱気してペレットに成形して照射を行なった。

電子直線加速器で 50 MeV の電子を γ 線に転換して7時間照射し、 ^{51}Cr (半減期 27.7 日) を得た。またサイクロトロンで重陽子 24 MeV で 20 分間照射し $^{51}\text{V}(d, 2n)^{51}\text{Cr}$ および $^{50}\text{V}(d, n)^{51}\text{Cr}$ 反応によって ^{51}Cr を得た。原子炉の中子により $^{50}\text{Cr}(n, \gamma)^{51}\text{Cr}$ 反応によって ^{51}Cr を得た。生成した ^{51}Cr の 0.32 MeV の γ 線は Ge(Li) 検出器 (40~80 ml) を用い、4096

Fig. 6 Elution curve for $[\text{Cr}(\text{acac})_x(\text{dpm})_{3-x}]$ where $x=0\sim3$

チャンネルのγ線スペクトロメーター (Canberra および Ortec 社製) によって測定した。

3.3 化学分離

照射試料はベンゼンに溶解したのち (1) アルミナカラム (10 mmφ×350 mm), (2) シリカゲルカラム (11 mmφ×150 mm) に通して溶離液として (1) ベンゼン, クロロホルムおよび (2) ベンゼン, ベンゼン-ジエチルエーテル (3%), ベンゼン-ジエチルエーテル (25%) の 2 系列を用いた。この実験ではとくに $[\text{Cr}(\text{acac})_x(\text{dpm})_{3-x}]$ ($x=0\sim3$) に着目し, その生成挙動を研究対象としたので, これらがうまく溶離されるかどうかをチェックした。両系列ともほぼ同様に $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]$, $[\text{Cr}(\text{dpm})_2(\text{acac})]$, $[\text{Cr}(\text{dpm})(\text{acac})_2]$ の順に溶離が行なわれ, 分析結果は良好であるが, すそ引きや溶離容積の関係で後者の方をあとでは多く用いた。図 6 にはその溶離状況を示す。実際の試料を使った場合にはカラムのトップに溶離しにくい成分が着くが, 本研究ではこれについてはふれないことにする。

4 結 果

まずサイクロトロンによって $[\text{Fe}(\text{acac})_3]-[\text{Fe}(\text{dpm})_3]+V$ 金属 (反跳源) を重陽子照射し, カラム分離を行なった結果を図 7 に示す。バナジウム金属から重陽子による核反応で生じた ^{51}Cr を

Fig. 7 Elution curves for ^{51}Cr implanted in mixed systems $[\text{Fe}(\text{acac})_3]-[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$

錯体混合系に反跳インプランテーションによって打ちこみ, その飛程末端での化学反応を調べるにはまず $^{51}\text{Cr}(\text{acac})_x(\text{dpm})_{3-x}$ ($x=0\sim3$) の生成挙動を見るのがもっとも重要なポイントであろう。溶離曲線では最初に $^{51}\text{Cr}(\text{dpm})_3$ の大きいピークが観測され, ついで $^{51}\text{Cr}(\text{acac})(\text{dpm})_2$ の小さなピークがつづく。さらに $^{51}\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{dpm})$ の小さなピークが認められ, 最後に $^{51}\text{Cr}(\text{acac})_3$ のかなり大きいピークが現われる。 $^{51}\text{Cr}(\text{dpm})_3$ と $^{51}\text{Cr}(\text{acac})_3$ は中心金属が反跳置換されて生成するものと見られ, これに対して $^{51}\text{Cr}(\text{acac})(\text{dpm})_2$ と $^{51}\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{dpm})$ はリガンド引き抜き反応による生成物かまたはリガンド不足化学種から二次的に生成したものであろう。反跳置換反応は引き抜き反応にくらべてずっと重要なものといえよう。

また興味あることに等モルの $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ と $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ を混合して実験を行なっても, $^{51}\text{Cr}(\text{dpm})_3$ と $^{51}\text{Cr}(\text{acac})_3$ の生成の割合は違う。前者が後者よりも大きく, しかも分子容の比 ($950.0 \text{ \AA}^3/440.5 \text{ \AA}^3$) よりもずっと大きい。これがなにを意味するかはあとの考察でもう一度取り上げることにする。

つぎに反跳源と反跳反応を変え, 上の実験の混合粉末系はそのままとし反跳インプランテーションの実験に行なった結果について記す。図 8 にそれを図示する。(γ, n) 反応より (d, xn) 反応の方が反跳エネルギーが大きく, さらにそれよりも核分裂 ^{235}U (n, f) ^{103}Ru 反応の方が反跳エネルギーが大きい。 $^{51}\text{V}(\text{d}, 2n)^{51}\text{Cr}$ 反応と $\text{Ru}(\text{d}, xn)^{101\text{m}}\text{Rh}$ 反応では生成物は少し異なるけれども, 錯体生成比 $[\text{M}(\text{dpm})_3]/[\text{M}(\text{acac})_3]$ はほぼ同じである。この図から見ると反跳エネルギーが大きいほど $[\text{M}(\text{dpm})_3]/[\text{M}(\text{acac})_3]$ 比が小さくなり, 分子容の比に近づくように思われる。これは従来のホットアトム化学の知識からは理解しにくいことであるが, 考察においてもう一度取り上げることにする。

つぎに中心金属をクロムと鉄で取り替えた混合系

についての反跳原子の挙動について研究した結果を述べる。これらは反跳インプランテーションの基本を調べるうえで重要な系である。ここで (n, γ) 反応あるいは (γ, n) 反応から生じる ^{51}Cr について調べることにし, その反跳源は混合粉末の一方の成分である $^{51}\text{Cr}(\text{acac})_3$ あるいは $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]$ とする。生成した ^{51}Cr が十分な反跳エネルギーをもっておれば相手の鉄錯体の中心金属を置換えるであろう。実際 (n, γ) 反応の場合の反跳エネルギーは約 300 eV であり, これに対して (γ, n) 反応では反跳エネルギーはかなり広い分布があるがおおまかに言って $\sim 10^2 \text{ keV}$

Fig. 8 Various nuclear reactions and $[\text{M}(\text{dpm})_3]/[\text{M}(\text{acac})_3]$ ratios

Fig. 9 Elution curves for ^{51}Cr produced by (n, γ) reaction (a) in $[\text{Cr}(\text{acac})_3]-[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ and (b) in $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]-[\text{Fe}(\text{acac})_3]$

ほどのエネルギーとなり, (n, γ) 反応の場合より2ケタから3ケタ大きい。両者で差が見られるかどうかがつぎの実験でのポイントである。

さて、立教大学原子力研究所の原子炉を使って (n, γ) 反応の反跳生成物を調べた結果を図9に示す。(a)では $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ のみが生成し、(b)では $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]$ のみが生成する。いずれの場合にも生成物はクロム自身の最初からの化学形であって、反跳置換反応による相手錯体の中心金属の置き換えは起こっていない。

ところが電子直線加速器によって (γ, n) 反応によって同じ混合系の生成物を調べたのが図10である。(a), (b)ともに $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ と $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]$ の生成が顕著にみられる。すなわち反跳置換が起こっていることを示す。これは (n, γ) 反応の場

Fig. 10 Elution curves for ^{51}Cr produced by (γ, n) reaction (a) in $[\text{Cr}(\text{acac})_3]-[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ and (b) in $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]-[\text{Fe}(\text{acac})_3]$

合と対照的である。このような実験結果は従来まったく知られておらず、非常に興味もたれる。反跳エネルギーが小さい (n, γ) 反応では反跳置換反応が起こらず、反跳エネルギーが大きい (γ, n) 反応ではじめて反跳置換反応が起こる。

5 考 察

以上の実験結果は固体に対する高エネルギーの反跳原子反応の基本を理解する上で重要な手がかりを与えるものと思われる。もちろん現在の段階でなにかも完全に解明するにはなお多くの実験を必要とするけれども、これまでの結果だけでもいくつかの重要な問題点を浮彫りにする。

まず、Rössler らがヘキサハロゲノレニウム酸塩を生成化学種として観察した反跳インプラメンテーションでは、反跳レニウムによる中心金属置換反応よりも、格子間レニウム原子によるハロゲンリガンド引き抜き反応の方が重要であるとしたことについて、本実験が示すところはどうか。あきらかに本実験では反跳置換反応の方が重要で、引き抜き反応はそれほど重要でない。これは Rössler の結論とは逆である。おそらくアセチルアセトンやジピバロイルメタンのような大きなリガンドを引き抜くことはハロゲンリガンドのような小さなものを引き抜くことにくらべてずっと困難であろう。また引き抜きのためには大きな配位子の配位の向きが逆転することが必要であるから、かなり激しい条件下での過程であることが要求され、ハロゲンリガンドを引き抜くほど簡単に実現しようにもない。本実験の結果はそういう意味で妥当な結果といえよう。Rössler の場合のように単純に反跳置換反応と引き抜き反応を比較することは危険がともなう。というのは反跳原子による単純な「引き抜き」の前に、相手錯体の結合が解裂するとかゆるむとかの過程が必要であるかも知れず、本実験ではまだこの詳細までは確認できない。反跳原子によりみだされた領域——いわゆるホットゾーン¹¹⁾あるいはホットスポットの大きさや持続時間がどの程度でなければならないかの評価もこの種の引き抜き反応を検討するさいには必要かも知れない。

上の実験で $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ と $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ の中心金属の ^{51}Cr による反跳置換の反応収率比で示されるように、等モル混合の場合でも反跳置換反応の収率はいちじるしい違いがある。すなわち dpm 錯体は acac 錯体よりも生成しやすい。これは反跳置換反応が機械的なビリヤード球模型¹²⁾で説明されず、もっと化学的な因子を含んでいることを示す。しかも単純な化学的な結合エネルギーに依存するともいえない。反跳置換反応は図7に示したように反跳エネルギーの大小に関係するように見える。反跳置換反応がはじまり、完了するまでの短時間になにが起こるかは明らかでないが、分子内に入った反跳原子が結合状態におさまるか、それとも勢い余って系外に脱出するかは、かさ高いリガンドであるかないかで若干違うかも知れない。また反跳エネルギーが大きいほどホットゾーンの大きさと持続時間が増すとすれば、それが最終的な収率に影響するかも知れない。Müller ら¹³⁾はレニウムの混晶系で反跳エネルギーが違えば生成物分布が違うことを述べているが、かご型錯体を用いた本実験の結果とは直接比較するのはな

12) W. F. Libby, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2523(1947).

13) H. Müller, "Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Systems" North-Holland Pub. Co., Amsterdam(1979) p. 441.

お慎重でなければならない。ちなみに Müller の実験はインプラメンテーションの実験ではなく、ふつうのホットアトム反応である。

また、反跳置換反応にしきい値があることはさきに述べた $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]-[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ あるいは $[\text{Cr}(\text{acac})_3]-[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ の反跳置換の実験が示唆している。(n, γ) 反応では置換が起こらず、(γ , n) 反応では起こる。これはかつて吉原と工藤¹⁴⁾が指摘したインジウム錯体における出現エネルギー (appearance energy) に相当するしきい値があることを意味する。インジウム錯体の場合は結合が切れ、結晶内で断片が安定に存在するためのしきい値であるから比較的小さく数十 eV である。反跳置換のためのしきい値は当然それより大きくなるであろう。またインジウム錯体で出現エネルギーから立ち上がりはじめ、200 eV をこえたと一定のプラトー値になるが、この領域は反跳原子が周囲の分子をインプラメンテーションに類似したやり方で攻撃するとすれば、この領域における反応の内容が著者らの今の実験における反跳置換反応に対応するものと思われる。しきい値は a few hundred eV となってもおかしくない。著者の今の実験では (n, γ) 反応と (γ , n) 反応しか行なわれておらず、反跳エネルギー 300 eV と $\sim 10^2$ keV の間にしきい値があると推定される。将来のつめが必要と思われる。なおもし混合系の混合状態が完全でない場合には相手錯体の攻撃の前に多少のエネルギー損失があることになるが、この点は著者らの実験の経験から見てそれほど心配ないと思われる。

14) K. Yoshihara, H. Kudo, *J. Chem. Phys.*, **52**, 2950 (1970).

る。

6 結 論

以上の研究によりつぎのような新しい事実がわかった。

(1) $[\text{Fe}(\text{acac})_3]-[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ 混合系に対する反跳インプラメンテーションにより起こる化学反応を観察した。このさい $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]$ と $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ の生成に代表される反跳置換反応の方が重要であり、反跳引き抜き反応はかりに生成した $[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{dpm})]$ あるいは $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{dpm})_2]$ の全部がこれによるものとしても、その貢献度は小さい。このことは Rössler がヘキサハロゲノレニウム酸塩について言っていることと逆になる。リガンドの大きさにも関係するかも知れない。

(2) $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]/[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ 比は 1 よりずっと大きく、反跳置換反応は単純なビリヤード球置換反応では説明できない。また、この比は核反応の反跳エネルギーの大小に依存するように思われる。反跳原子の置かれた場の関与がある可能性がある。

(3) $[\text{Cr}(\text{acac})_3]-[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ および $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]-[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ 混合系で、反跳エネルギーの小さい (n, γ) 反応では反跳置換が起こらず、反跳エネルギーの大きい (γ , n) 反応では反跳置換が起こる。反跳置換にはしきいエネルギーが存在すると結論づけられる。このしきいエネルギーは 300 eV と $\sim 10^2$ keV の間にあるが、これはインジウム錯体における断片出現のためのエネルギーである数十 eV の値よりも大きい。

以上の実験を行なうさいに立教大学原子力研究所の松浦辰男教授、東北大学原子核理学研究施設八木益男助教授のご援助を賜った。記してあつく感謝の意を表したい。

Special Articles on the Progress of Generating Active Species in Chemistry

Synthesis of New Chemical Compounds Recoil Implantation and Its Reaction Mechanisms

Kenji YOSHIHARA* and Tsutomu SEKINE

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University;
Aoba, Aramaki, Sendai-shi 980 Japan

Recoil implantation has been applied to synthesis of new chemical substances which are not easily obtained by ordinary chemical procedures. The mechanisms of chemical reactions induced by recoil implantation are interesting because they can elucidate the related reactions in hot atom chemistry.

In this paper the recoil implantation reactions of ^{51}Cr in β -diketonates mixed systems such as $[\text{Fe}(\text{acac})_3]-[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$, $[\text{Cr}(\text{acac})_3]-[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ and $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]-[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ were investigated. The source powders were irradiated with reactor neutrons, with γ -rays of an electron linear accelerator, and with deuterons in a cyclotron, and ^{51}Cr recoil atoms produced by (n, γ), (γ , n) and (d, xn) reactions were implanted in the catcher of diketonate mixed systems.

Implantation of ^{51}Cr by cyclotron irradiation in $[\text{Fe}(\text{acac})_3]-[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ gave chemical species $[\text{Cr}(\text{acac})_x(\text{dpm})_{3-x}]$ where $x=0\sim 3$. The recoil replacement reaction type species $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]$ and $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ were found more important than the abstraction type species $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{dpm})_2]$ and $[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{dpm})]$ on the contrary of Rössler's observation on rhenium com-

pounds. Moreover, the ratio $[\text{}^{51}\text{Cr}(\text{dpm})_3]/[\text{}^{51}\text{Cr}(\text{acac})_3]$ was much larger than unity when $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]/[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ was unity, and it depended apparently on recoil energy.

Observation of (n, γ) and (γ, n) reactions of chromium in the mixture systems $[\text{Cr}(\text{acac})_3]-[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ and $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]-[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ led us to the conclusion that there were threshold values of energy for formation of recoil replacement reaction type compounds.