

氏 名	森 山 裕 丈 もり やま ひろ たけ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 696 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	CHEMICAL BEHAVIORS OF TIN, ANTIMONY, AND TELLURIUM FISSION PRODUCTS (スズ, アンチモン及びテルル核分裂生成物の化学挙動)
論文調査委員	(主 査) 教 授 西 朋 太 教 授 岩 田 志 郎 教 授 兵 藤 知 典

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は核分裂の化学的側面、特に水溶液中で生成するスズ、アンチモン及びテルル核分裂生成物の化学的挙動に関する研究結果をまとめたもので、6章からなっている。

第1章の序論では、従来行われてきた核分裂の化学的側面を概観し、さらに核分裂生成物の化学挙動に密接な関連をもつホット・アトムの化学の理論を述べ、本研究の位置づけを行った。

第2章では、硫酸溶液中におけるアンチモン及びテルル化合物の放射線誘起反応を二重標識法を用いて研究した結果を述べている。二重標識法は化学反応の総合的収率だけでなく、夫々の素過程を識別するのに有効であることを明らかにし、 $G(\text{Sb(III)} \rightarrow \text{Sb(V)})$ ,  $G(\text{Sb(V)} \rightarrow \text{Sb(III)})$  等の反応速度定数を定めた。また、このG値は不安定な  $\text{Sb(II)}$ ,  $\text{Sb(IV)}$  或は  $\text{Te(III)}$ ,  $\text{Te(V)}$  の存在を仮定して初めて再現できることを示し、新たな放射線誘起反応機構を提唱した。

第3章では、 $\beta^-$ 崩壊の化学効果を希硫酸溶液中の  $^{128}\text{Sn} \rightarrow ^{128}\text{Sb}^m$ ,  $^{127,129}\text{Sb} \rightarrow ^{127,129}\text{Te}^g$  について研究した結果を述べている。これらの反応は、スキャベンジャー効果及び温度依存性がないことから、ホット反応であることを明らかにした。 $\text{Sb(V)} \rightarrow \text{Te}$  で $\sim 20\%$ 生成する  $\text{Te(IV)}$  は、電子励起及びイオン化による化学結合の切断によるものとした。また、 $^{128}\text{Sn(IV)} \rightarrow ^{128}\text{Sb}^m$  及び  $^{127,129}\text{Sb(III)} \rightarrow ^{127,129}\text{Te}^g$  なる  $\beta^-$ 崩壊については、初期生成物の熱力学的安定性と、 $\beta^-$ 崩壊による電子励起とイオン化に基づく反応機構によって説明した。

第4章では、 $^{238}\text{U}$ 水溶液の原子炉中性子照射により直接核分裂で生成する ( $>91\%$ ) スズ、アンチモン及びテルル同位体の酸化状態について研究した結果を述べている。各元素の担体とトレーサーを使用して、原子炉放射線により溶液中に均一に生成する放射線分解生成物の熱化学反応の補正を行った。 $^{238}\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Te(IV)}$  及び  $\text{Te(VI)}$  を含む  $0.4\text{ M}$  硫酸溶液中では、核分裂で生成する  $\text{Te}$  は酸素の有無により夫々  $92 \pm 3\%$  及び  $98 \pm 2\%$  がIV価状態で生成する。同一溶液を氷結した状態では、酸素の有無に関せず $\sim 80\%$   $\text{Te(IV)}$  として生成する。 $0.4\text{ M}$  硫酸溶液中の核分裂起因のアンチモン同位体及び  $1\text{ M}$  塩酸溶液中の核分

裂起因のスズ同位体についても、酸素の存否による同様の差異が生じることを見出した。これらの差異は、核分裂片の飛跡から拡散するラジカルの還元作用によるものと説明し、氷結相での核分裂生成物の酸化・還元状態への分配はホット反応のみによって起り、溶液相では、核分裂片自身の飛跡から拡散してくるラジカルによる熱化学反応の寄与も含まれる可能性のあることを明らかにした。ホット反応の特徴は、(i)還元ポテンシャルが高いほど還元状態の生成割合が大きく、(ii)Sb 及び Te 還元ポテンシャルが高いにも拘わらず、これらの同位体の還元状態の収率は80%であることを見出した。この理由として、核分裂のサーマル・スパイクが極めて高温であること、生成物が電子励起を受けることによって、核分裂生成物は活性化エネルギーの極めて大きい化学反応を起すものであると説明した。

第5章では、 $\beta^-$ 崩壊を経て生成するアンチモン及びテルル核分裂生成物の酸化状態について述べている。前章で述べた核分裂で直接に生成する同位体とは酸化状態を異にするのは、生成様式が異なるためであると説明している。すなわち、溶液中で生成した $\beta^-$ 崩壊の先行核種であるスズ及びアンチモンは担体が存在しないため、溶液中に生成したラジカルにより酸化される。Sb(V)先行核種の $\beta^-$ 崩壊で生成するTe(IV)の割合は同位体により異なり、 $\beta^-$ 崩壊エネルギーが大なる程Te(IV)の割合が大きい。これは反跳エネルギーの差に依るものであると説明している。これに反し、Sn(IV)先行核種の $\beta^-$ 崩壊で生成するSb(III)同位体の割合が $\beta^-$ 崩壊エネルギーに依存しないのは、生成するSb(V)が親核類似の化学構造をもちえないため化学構造を再配列する必要がある理由によるとしている。別に行った、 $^{130}\text{Te}(n, \gamma)^{131}\text{Te}^{\oplus}$ 中性子捕獲反応では、出発物質にTe(IV)、Te(VI)何れを用いても共にTe(IV)の収率が高い(>90%)ことを明らかにした。このように、核分裂と中性子捕獲反応の場合に酸化状態の相異があるのは、核分裂生成物の電子励起が極めて大きいためであると説明している。

第6章は、本論文の結論を述べたものであり、核分裂生成物の化学挙動の総括的過程についての著者の見解を集約したものである。

### 論文審査の結果の要旨

核分裂生成物は、当初極めて大きな運動エネルギーと荷電とをもって生成するが、媒質との相互作用によりこの両者を失い、停止直前には殆んど中性となった状態で化学反応を起す。また、核分裂生成物には核分裂により直接生成するものと、先行核の $\beta^-$ 崩壊によって生成するものがある。さらに、これら生成物は原子炉放射線により媒質中に生成するラジカルと熱的な化学反応を行う。これらの理由により、核分裂生成物の化学挙動は極めて複雑となり、定量的な研究は今まで殆んど行われていなかった。

本論文は、水溶液中において、直接核分裂により、又は先行核の $\beta^-$ 崩壊を経て生成するスズ、アンチモン及びテルル核種について、二重トレーサー法を用いて詳細に化学挙動の検討を行ったもので、その主な成果を挙げると次の通りである。

1. 硫酸溶液中のアンチモンとテルル化合物が放射線により誘起する化学反応の研究には、二重トレーサー法が反応機構の解明に極めて有効であることを示し、脱酸素溶液中で起る化学反応について新たな反応機構を提唱した。また、トレーサーを用いることにより、核反応で生成する原子のホット化学反応と熱化学反応とを識別できることを示し、生成物の酸化状態の分布に対し酸素効果と相効果があることを明ら

かにした。

2. スズ及びアンチモン同位体の  $\beta^-$  崩壊によって生成する娘核種の酸化状態は熱化学反応の影響を受けないことを明らかにした。また、 $\beta^-$  崩壊が娘核種の酸化状態に及ぼす要因の主たるものは、一次生成物の熱力学的安定性と、 $\beta^-$  崩壊に伴う電子励起とイオン化とであることを明らかにした。

3. 核分裂で直接生成する核種の酸化状態は、媒質中に生じる核分裂生成物自身のトラックから拡散してくる反応性の大きな化学種及び原子炉放射線により媒質中に一様に生成する化学種による熱化学反応を受けることを明らかにした。また、核分裂生成物の電子励起が大きいことと、そのサーマル・スパイクが超高温状態にあることによって、活性化エネルギーの極めて大きい化学反応が起ることを明らかにした。

4.  $\beta^-$  崩壊を経て生成する核分裂生成物については、その生成様式の差異により酸化状態の分布に変化があることを示した。テルル同位体の酸化状態は、その先行核の  $\beta^-$  崩壊エネルギーの大小により影響されるが、アンチモン同位体の酸化状態は  $\beta^-$  崩壊エネルギーに関せず殆んど一定であることを示し、この相異は  $\beta^-$  崩壊先行核の化学構造を反映したものであることを明らかにした。

5. 核分裂反応と中性子捕獲反応によって同一の核種を生じる場合について、酸化状態を比較検討した。特に、前者の場合はスパイク温度よりは生成物の電子励起が、最終生成物の酸化状態に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。

以上要するに本論文は、溶液中で生成する核分裂生成物の化学挙動を、初めて定量的に明らかにしたものであって、他の凝縮相における化学挙動についても同様に解明の手がかりを与えるものであって、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。