

JAERI-M

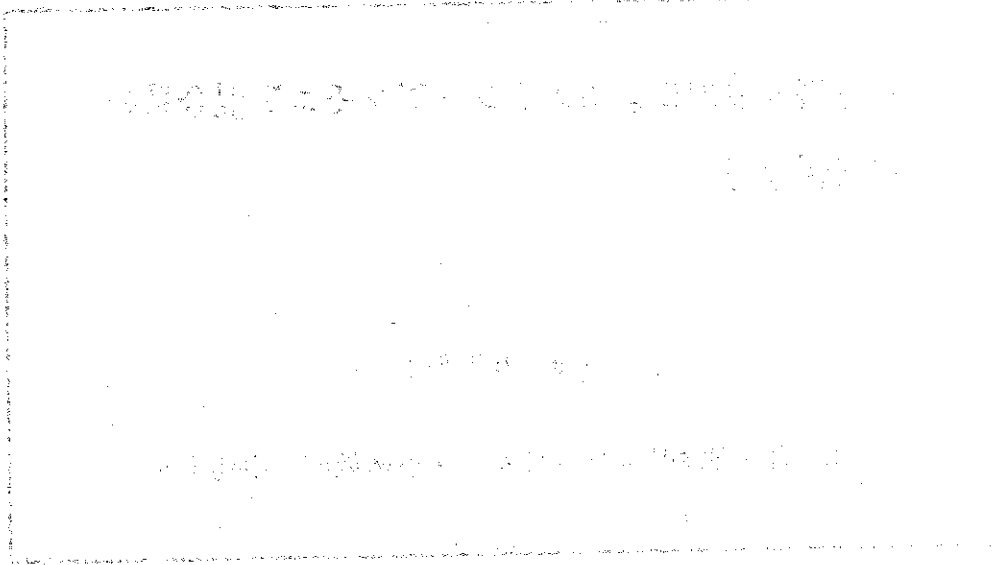
6406

核分裂片照射によるエタン-アンモニア混合系の
放射線分解

1976年2月

清水三郎・池添康正・佐藤章一・小林敏明・中島隼人

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute



この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

核分裂片照射によるエタン-アンモニア混合系の放射線分解

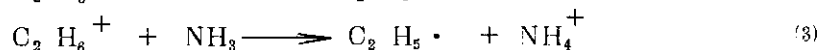
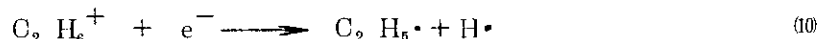
日本原子力研究所・高崎研究所・研究部

清水 三郎・池添 康正・佐藤 章一・小林 敏明・中島 隼人

(1976年1月23日受理)

(FF+n+ γ), (n+ γ) および γ 線によるエタン-アンモニア混合系からのエチルアミンの放射線合成に関する研究を行なった。いずれの放射線照射においても、吸収線量が増加すると $G(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)$ 値と $G(\text{n-C}_4\text{H}_{10})$ 値は減少した。(n+ γ)線と同様に (FF+n+ γ)線でも反応圧力を1から14 kg/cm²に上昇させると、 $G(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)$ 値は0.5から0.3に減少し、 $G(\text{n-C}_4\text{H}_{10})$ 値は1.3から1.5に増加した。この圧力依存性は、圧力の上昇に伴うエタン親イオンの衝突脱活性が増大することにより C_2H_6^+ が増加し、 C_2H_5^+ が減少するためと説明できる。

本実験では核分裂片照射と他の放射線照射の間で効果の差異は見出せなかった。その理由について、次の考察を行なった。核分裂片の飛跡内に生ずる活性種間の最も速い二次反応は中和反応(10)であると考えられ、また、正イオンからアンモニアへのプロトン移行反応(3)は、 γ 線反応において優先的な C_2H_6^+ 消失反応である。



この2つの反応の速度を比較すると、飛跡内の活性種濃度が著しく増加する高圧(10 kg/cm²)においても、反応(3)による活性種の消失速度は反応(10)による速度より充分大きい。従って、実験条件下では、核分裂片照射反応は γ 線照射反応と差異が生じ得ない。

酸化窒素を添加した系ではどの放射線照射の場合にも $G(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)$ 値に極大値が観察できた。さらに、この添加物系では、 $G(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)$ と $G(\text{H}_2)$ について三種の放射線により値が異なる結果を得た。しかし、その原因については、無添加系で試みたような放射線による LET の効果では説明できない。

Radiolysis of the Ethane-ammonia Mixture by Fission Fragments.

Saburo SHIMIZU, Yasumasa IKEZOE, Shoichi SATO,
Toshiaki KOBAYASHI, and Hayato NAKAJIMA

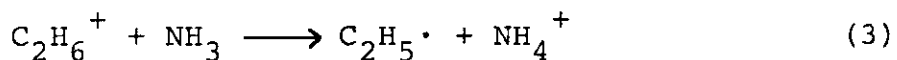
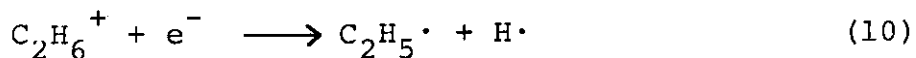
Division of Research, Takasaki Radiation
Chemistry Research Establishment, JAERI.

(Received January 23, 1976)

The radiation synthesis of ethylamine from a mixture of ethane and ammonia has been studied with (FF+n γ), (n γ) and γ rays. Both $G(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)$ and $G(\text{n-C}_4\text{H}_{10})$ decreased with the three radiations with increasing absorbed dose. With (FF+n γ) and (n γ), $G(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)$ decreased from 0.5 to 0.3 by increasing the pressure from 1 to 14 kg/cm², whereas $G(\text{n-C}_4\text{H}_{10})$ increased from 1.3 to 1.5. The pressure dependence of the yield is explained by the decrease of C_2H_5^+ and the increase of C_2H_6^+ at higher pressures due to collisional deactivation of the ethane parent ions.

No difference in the yield was observed between fission fragments and the other two. To make this phenomenon clear, the rates of two competitive reactions (10) and (3), in the fission fragment tracks were estimated. The reaction (10) is the fastest conceivable second-order reaction among active

species in the fission fragment tracks, and the reaction (3) the predominant disappearance reaction of $C_2H_6^+$ in the γ -ray radiolysis.



The reaction rate is thus much larger in the latter than in the former reaction at 10 kg/cm^2 where the effect of fission fragment irradiation will be more pronounced than at 1 atmospheric pressure, because of the higher local concentration of active species. Therefore no large difference should appear in the product yield.

On addition of 0.1 to 0.2 % of nitric oxide to the reaction system, maximal values of $G(C_2H_5NH_2)$ were observed for the three radiations. And, the values of $G(C_2H_5NH_2)$ and $G(H_2)$ differed among them. This cannot be explained by the LET effect, which applies to the case without the additive.

目 次

1. 序論	1
2. 実験	1
2.1 照射試料	1
2.2 照射	1
2.3 分析	2
3. 実験結果	2
4. 考察	6
4.1 吸収線量依存性	6
4.2 圧力依存性	6
4.3 核分裂片照射	8
4.4 酸化窒素添加系	9
5. 結論	12
謝辞	13
参考文献	14

1. 序 論

^{235}U の核分裂により放出されるエネルギーの約85%をその運動エネルギーとして付与された核分裂片は非常に高いLETを持つ。このために化学反応への特異な効果を期待し得る。また核分裂エネルギーを直接、有効に利用するという観点からも、核分裂片は有用な放射線化学反応のための放射線として注目されて来た。核分裂片照射の化学作用に関する研究には窒素の固定反応¹⁾、オゾンの合成²⁾、ヒドラジンの合成³⁾などがあり、最近ではMeiselsらによりエチレンに対する核分裂片の効果⁴⁾が報告された。また、我々は窒素-エチレン系からのシアニ化水素生成について核分裂片飛跡内での活性種間の二次反応の重要性を明らかにした⁵⁾。

炭化水素とアンモニアの混合系の放射線分解においてアルキルアミンが生成すること^{6,7)}はすでに知られている。さらに、我々は γ 線によるエタン-アンモニア混合系でのエチルアミンがイオンを含む反応とラジカルを含む反応により生成することを明らかにした⁸⁾。この γ 線照射の時の反応機構が明らかなエタン-アンモニア混合系において、核分裂片照射の効果を検討するために、生成物の吸収線量依存性、反応圧力依存性および酸化窒素の添加効果を調べた。その結果を γ 線照射の結果と対比して報告する。

2. 実 験

2.1 照射試料

反応原料のエタン(高千穂化学, 99.7%), アンモニア(Matheson, 99.99%) および酸化窒素(高千穂化学, 99.8%)は市販品をそのまま、ガスクロマトグラフで不純物のチェックを行ないつつ使用した。これらのガスをステンレス鋼製の高圧試料封入装置を用いて、所定の混合比($\text{C}_2\text{H}_6/\text{NH}_3=9/1$), 所定の圧(1~14 kg/cm²)になるように照射容器に封入した。照射容器には容積4.2 mlのステンレス鋼製カプセルを、トリクロルエチレン、エチルアルコールおよび熱水で十分に洗浄して用いた。なお、 γ 線照射の場合に限り、容積が1.5 mlのステンレス鋼製カプセルを用いた。

2.2 照射

試料ガスを封入した3ケのカプセルを1組として保護カプセルに組込み、JRR-3に設置された低温化学照射装置⁹⁾を用いて照射した。カプセル内の試料ガスは原子炉内混合放射線(中性子線および γ 線, n+ γ 線と略記する)により約5 Mrad/hrで照射される。試料カプセル中にU-Pd合金箔(1.03~3.96 mg ^{235}U)が存在する場合には、試料ガスは(n+ γ)線の他に核分裂片(Fission Fragments, FFと略記する)により1.5~3.5 Mrad/hrで照射される¹⁰⁾。照射時のカプセル温度は約27±2℃に保たれる。核分裂片飛跡内での温度上昇は反応圧力が10 kg/cm²の場合に $\Delta T \approx 10^\circ\text{C}$ であり⁵⁾、反応に及ぼす影響は少ないと考えられる。 γ 線の照射には45 K Ciの ^{60}Co 線源を用いた。線量率はFricke線量計で測定し、約 5×10^5 rad

1. 序 論

^{235}U の核分裂により放出されるエネルギーの約85%をその運動エネルギーとして付与された核分裂片は非常に高いLETを持つ。このために化学反応への特異な効果を期待し得る。また核分裂エネルギーを直接、有効に利用するという観点からも、核分裂片は有用な放射線化学反応のための放射線として注目されて来た。核分裂片照射の化学作用に関する研究には窒素の固定反応¹⁾、オゾンの合成²⁾、ヒドラジンの合成³⁾などがあり、最近ではMeiselsらによりエチレンに対する核分裂片の効果⁴⁾が報告された。また、我々は窒素-エチレン系からのシアン化水素生成について核分裂片飛跡内での活性種間の二次反応の重要性を明らかにした⁵⁾。

炭化水素とアンモニアの混合系の放射線分解においてアルキルアミンが生成すること^{6,7)}はすでに知られている。さらに、我々は γ 線によるエタン-アンモニア混合系でのエチルアミンがイオンを含む反応とラジカルを含む反応により生成することを明らかにした⁸⁾。この γ 線照射の時の反応機構が明らかなエタン-アンモニア混合系において、核分裂片照射の効果を検討するために、生成物の吸収線量依存性、反応圧力依存性および酸化窒素の添加効果を調べた。その結果を γ 線照射の結果と対比して報告する。

2. 実 験

2.1 照射試料

反応原料のエタン(高千穂化学, 99.7%), アンモニア(Matheson, 99.99%) および酸化窒素(高千穂化学, 99.8%)は市販品をそのまま、ガスクロマトグラフで不純物のチェックを行ないつつ使用した。これらのガスをステンレス鋼製の高圧試料封入装置を用いて、所定の混合比($\text{C}_2\text{H}_6/\text{NH}_3 = 9/1$), 所定の圧(1~14 kg/cm²)になるように照射容器に封入した。照射容器には容積4.2 mlのステンレス鋼製カプセルを、トリクロルエチレン、エチルアルコールおよび熱水で十分に洗浄して用いた。なお、 γ 線照射の場合に限り、容積が1.5 mlのステンレス鋼製カプセルを用いた。

2.2 照射

試料ガスを封入した3ヶのカプセルを1組として保護カプセルに組込み、JRR-3に設置された低温化学照射装置⁹⁾を用いて照射した。カプセル内の試料ガスは原子炉内混合放射線(中性子線および γ 線, n+ γ 線と略記する)により約5 Mrad/hrで照射される。試料カプセル中にU-Pd合金箔(1.03~3.96 mg ^{235}U)が存在する場合には、試料ガスは(n+ γ)線の他に核分裂片(Fission Fragments, FFと略記する)により1.5~3.5 Mrad/hrで照射される¹⁰⁾。照射時のカプセル温度は約27±2℃に保たれる。核分裂片飛跡内での温度上昇は反応圧力が10 kg/cm²の場合に $\Delta T \approx 10^\circ\text{C}$ であり⁵⁾、反応に及ぼす影響は少ないと考えられる。 γ 線の照射には45 K Ciの ^{60}Co 線源を用いた。線量率はFricke線量計で測定し、約 5×10^5 rad

/hr であった。

2.3 分析

低温化学照射装置で照射した後、ホットセル内でダイヤモンドカッターを用いて保護カプセルを切断し試料カプセルを取り出した。試料ガスは試料カプセル端の破裂板を真空ライン中で破壊して捕集した。エチルアミンとn-ブタンは、アンモニア10%を混合した窒素ガスをキャリアガスとした水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフで分析し、メタンと水素はテプラーポンプで捕集し圧、容積を測定した後、質量分析計でその組成を求めた。

3. 実験結果

エタン-アンモニア混合系の放射線分解では、エチルアミンと共にn-ブタン、水素、メタン等が生成する。3種類の放射線、すなわち(F γ +n γ), (n γ)および γ 線によるこれら生成物のG値の吸収線量依存性を図1と図2に示す。試料は10%のアンモニア濃度の混合ガスを2 kg/cm²の圧で封入したものである。3種類の放射線の線質の著しい相違にも拘らず、各生成物のG値には線質の影響が全く認められない。G(C₂H₅NH₂)とG(n-C₄H₁₀)は吸収線量の増大に伴ない減少する。吸収線量10 Mradでは、G(C₂H₅NH₂) = 0.5, G(n-C₄H₁₀) = 1.2である。水素とメタンの生成量は吸収線量によらず一定であり、G(H₂) = 5.5, G(CH₄) = 0.45を得た。

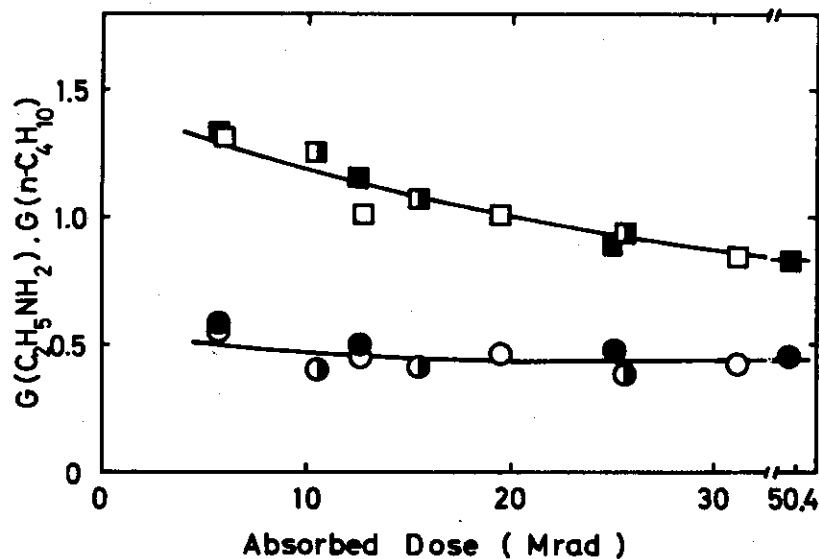


Fig. 1 Absorbed dose dependence of G(C₂H₅NH₂) and G(n-C₄H₁₀).

composition; C₂H₆/NH₃=9/1, pressure; 2 kg/cm²

C₂H₅NH₂ ; ○ by (FF+n γ), ◐ by (n γ), ● by γ

n-C₄H₁₀ ; □ by (FF+n γ), ◑ by (n γ), ■ by γ

/hr であった。

2.3 分析

低温化学照射装置で照射した後、ホットセル内でダイヤモンドカッターを用いて保護カプセルを切断し試料カプセルを取り出した。試料ガスは試料カプセル端の破裂板を真空ライン中で破壊して捕集した。エチルアミンとn-ブタンは、アンモニア10%を混合した窒素ガスをキャリアガスとした水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフで分析し、メタンと水素はテプラーポンプで捕集し圧、容積を測定した後、質量分析計でその組成を求めた。

3. 実験結果

エタン-アンモニア混合系の放射線分解では、エチルアミンと共にn-ブタン、水素、メタン等が生成する。3種類の放射線、すなわち $(FF+n+\gamma)$ 、 $(n+\gamma)$ および γ 線によるこれら生成物のG値の吸収線量依存性を図1と図2に示す。試料は10%のアンモニア濃度の混合ガスを 2 kg/cm^2 の圧で封入したものである。3種類の放射線の線質の著しい相違にも拘らず、各生成物のG値には線質の影響が全く認められない。 $G(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)$ と $G(\text{n-C}_4\text{H}_{10})$ は吸収線量の増大に伴ない減少する。吸収線量 10 Mrad では、 $G(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) = 0.5$ 、 $G(\text{n-C}_4\text{H}_{10}) = 1.2$ である。水素とメタンの生成量は吸収線量によらず一定であり、 $G(\text{H}_2) = 5.5$ 、 $G(\text{CH}_4) = 0.45$ を得た。

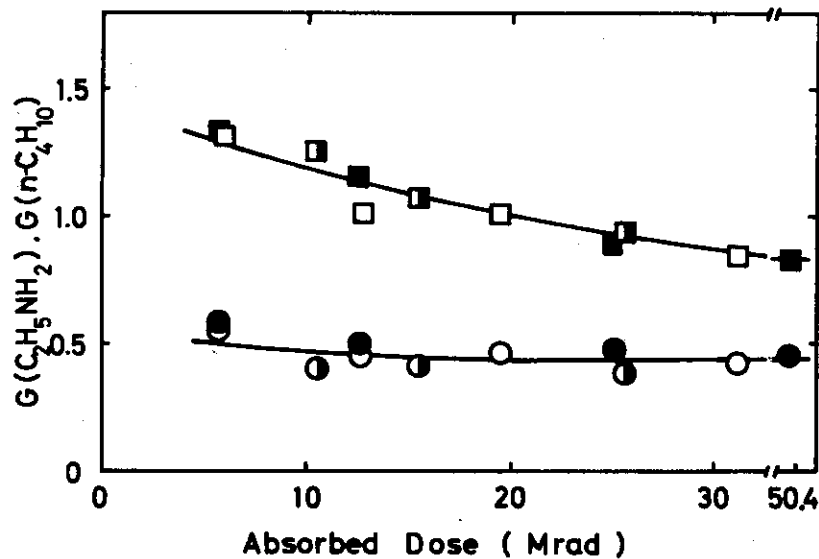


Fig. 1 Absorbed dose dependence of $G(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)$ and $G(\text{n-C}_4\text{H}_{10})$.

composition; $\text{C}_2\text{H}_6/\text{NH}_3=9/1$, pressure; 2 kg/cm^2

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$; ○ by $(FF+n+\gamma)$, ◐ by $(n+\gamma)$, ● by γ

$\text{n-C}_4\text{H}_{10}$; □ by $(FF+n+\gamma)$, ◑ by $(n+\gamma)$, ■ by γ

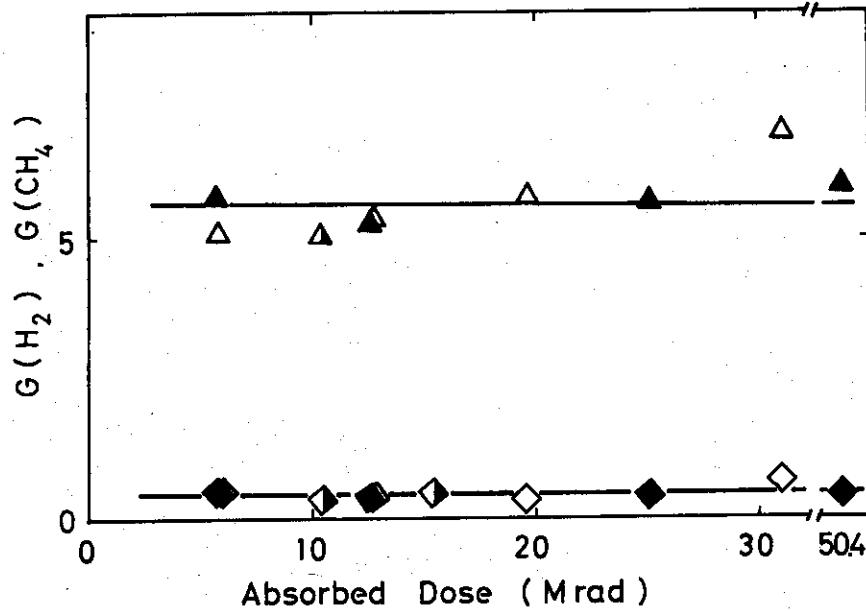


Fig. 2 Absorbed dose dependence of $G(\text{H}_2)$ and $G(\text{CH}_4)$.

same experimental conditions as Fig. 1

H_2 ; \triangle by (FF+n+r), \blacktriangle by (n+r), \blacktriangle by r

CH_4 ; \diamond by (FF+n+r), \blacklozenge by (n+r), \blacklozenge by r

試料ガスの封入圧が1~14 kg/cm²の範囲における $G(\text{C}_2\text{H}_6\text{NH}_2)$ と $G(\text{n-C}_4\text{H}_{10})$ の圧力依存性を図3に示す。放射線は(FF+n+r)と(n+r)線であり、吸収線量は6~10 Mradである。 $G(\text{C}_2\text{H}_6\text{NH}_2)$ は1 kg/cm²で0.55, 14 kg/cm²で0.3であり、高圧になるほど減少する。逆に $G(\text{n-C}_4\text{H}_{10})$ は1 kg/cm²で1.2, 14 kg/cm²で1.5であり高圧になるほど増加している。しかし、いずれのG値においても、線質の影響は認められない。水素とメタンについては、G値のバラツキが大きく、圧力依存性は明らかにできなかった。 $G(\text{H}_2)$ は約5, $G(\text{CH}_4)$ は約0.5程度であった。

エタン-アンモニア混合ガスにラジカル捕捉剤である酸化窒素を添加した系における各生成物のG値を、酸化窒素の添加率をパラメーターとして図4, 5, 6に示す。吸収線量は(n+r)とr線においては10 Mrad, (FF+n+r)線では16 Mradである。図4で明らかのように、いずれの放射線照射によっても微量の酸化窒素の添加で $G(\text{C}_2\text{H}_6\text{NH}_2)$ は増加し、添加率0.1~0.2%で極大値を示した。各放射線における最大収率は、 $G_{\text{FF+n+r}}=0.6$, $G_r=0.7$, $G_{\text{n+r}}=0.85$ である。酸化窒素の添加率が0.2%以上では、 $G(\text{C}_2\text{H}_6\text{NH}_2)$ は減少した。 $G(\text{n-C}_4\text{H}_{10})$ はいずれの放射線照射によっても酸化窒素の添加で著しく減少し、無添加時の $G=1.3$ から1%添加で $G=0.1$ となった。メタンは、酸化窒素の添加によっても、また線質にも依存せず、 $G(\text{CH}_4)=0.45$ であった。一方、水素の生成量は酸化窒素の添加で線質に依存して減少し、その値は

$$G_{\text{FF+n+r}}(\text{H}_2) > G_{\text{n+r}}(\text{H}_2) > G_r(\text{H}_2)$$

という序列となった。

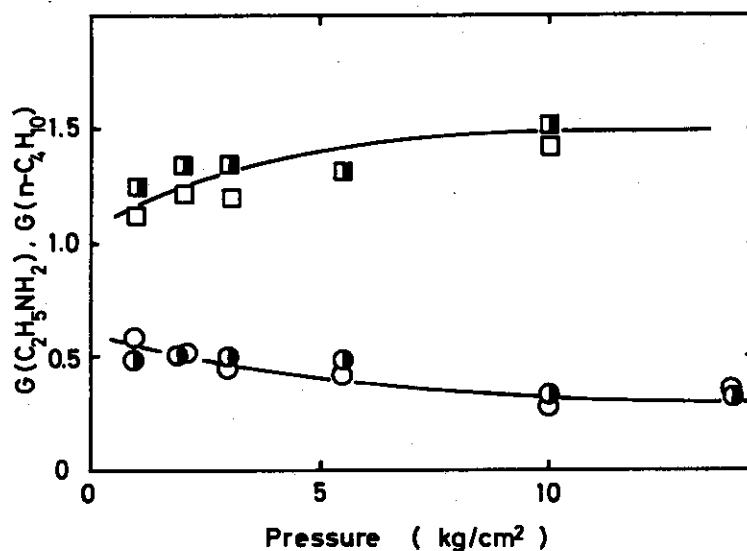


Fig. 3 Pressure dependence of $G(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)$ and $G(\text{n-C}_4\text{H}_{10})$.

composition; $\text{C}_2\text{H}_6/\text{NH}_3 = 9/1$, absorbed dose; $(n+r):10$ Mrad (FF+n+r):

6 10 Mrad

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$; ○ by (FF+n+r), ● by (n+r)

$\text{n-C}_4\text{H}_{10}$; □ by (FF+n+r), ■ by (n+r)

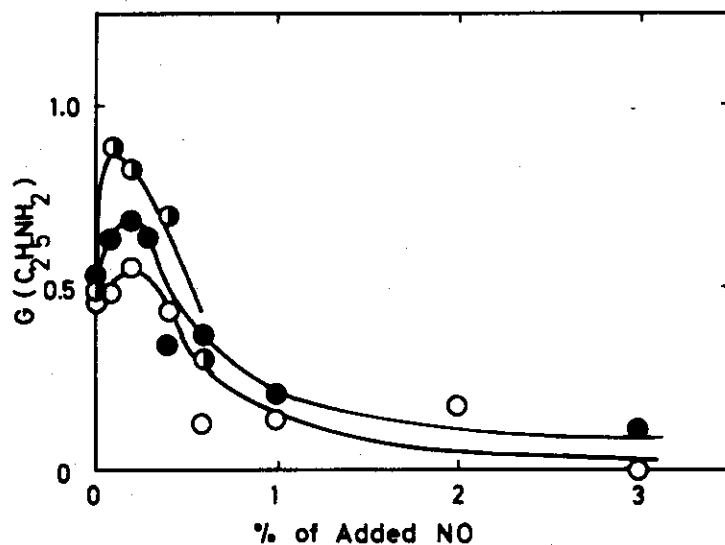


Fig. 4 Effect of nitric oxide addition on $G(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)$.

pressure; 2 kg/cm^2 , absorbed dose; $(n+r)$ and r 10 Mrad, (FF+n+r):

16 Mrad

○ by (FF+n+r), ◐ by (n+r), ● by r

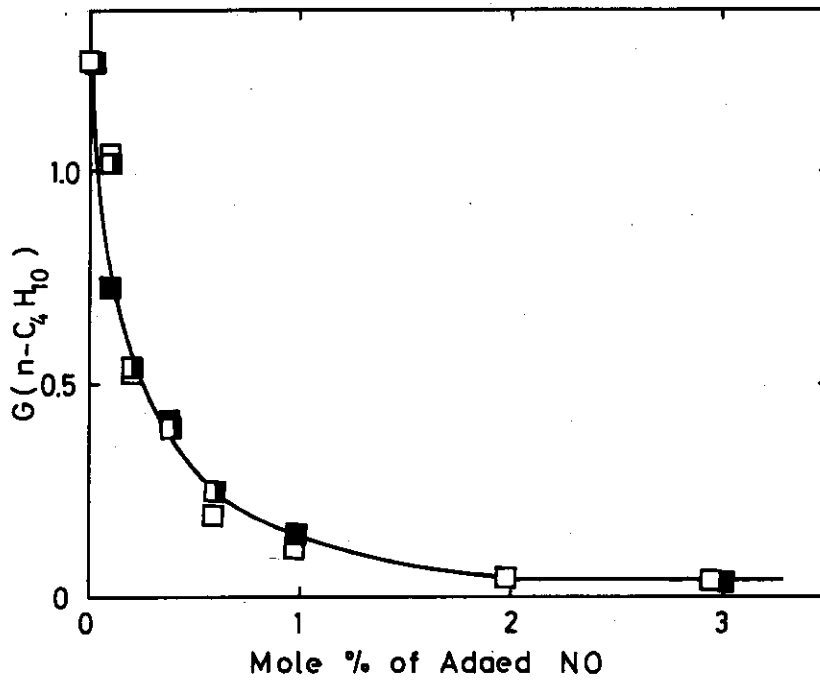


Fig. 5 Effect of nitric oxide addition on $G(n-C_4H_{10})$.

experimental condition is the same as Fig. 4

□ by (FF+n+r), ◐ by (n+r), ◑ by r

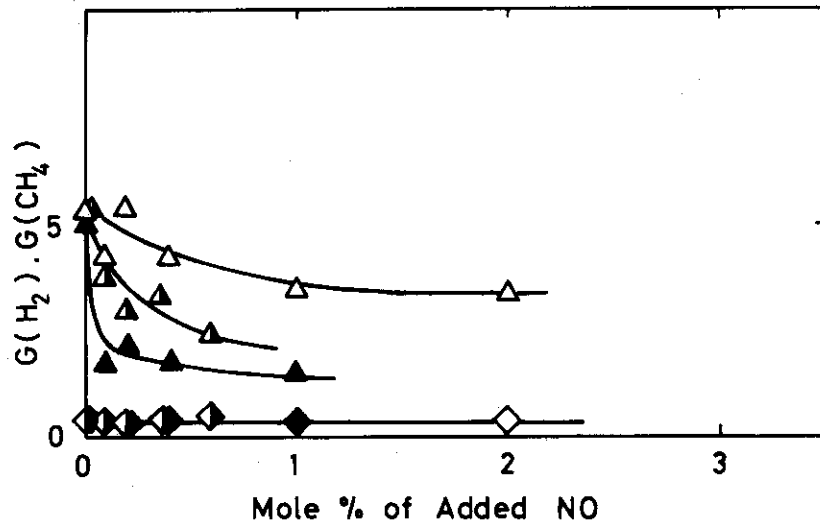


Fig. 6 Effect of nitric oxide addition on $G(H_2)$ and $G(CH_4)$.

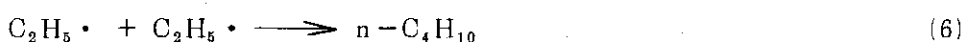
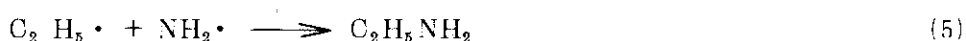
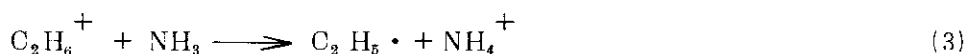
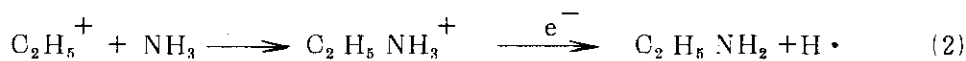
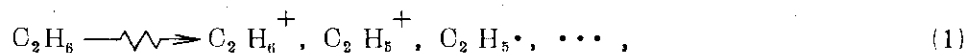
experimental condition is the same as Fig. 4

H₂ ; △ by (FF+n+r), ◐ by (n+r), ◑ by r

CH₄ ; ◇ by (FF+n+r), ◐ by (n+r), ◑ by r

4. 考 察

エタン-アンモニア混合系でのエチルアミンの放射線合成は次の機構に従うものと考えられる⁸⁾。



すなわち, a) エタンの放射線分解生成物であるエチルイオンとアンモニウムとの縮合反応(2)(イオン機構)と, b) エタンイオンからアンモニアへのプロトン移行反応により多量に生ずるエチルラジカルとアミノラジカルの反応(5)(ラジカル機構)とによりエチルアミンが生成する。さらに, c) エチルラジカル同志の結合によりn-ブタンが生成する。ラジカル捕捉剤酸素の添加効果から, エチルアミンの全収率($G=0.5$)に対する反応(2)と反応(5)の寄与は, それぞれ, 60~70%および30~40%と見積られる⁸⁾。

4.1 吸収線量依存性

エチルアミンの生成G値が高線量領域で低下している現象は, パイレックスガラスアンプルを用いて⁶⁰Co γ 線を照射して得られた傾向と一致している⁸⁾。このことは吸収線量が増加するにしたがってエチルアミンの分解が無視できなくなることを意味する。

また, パイレックスガラスアンプルを用い⁶⁰Co γ 線を照射したときのn-ブタンの生成G値は吸収線量40Mradになっても一定であったが⁸⁾, 本実験で得た $G(n\text{-C}_4\text{H}_{10})$ は吸収線量の増大に伴ない減少している。本実験では, 照射容器にステンレス鋼製カプセルを用いており, n-ブタンの生成については反応容器壁の影響があらわれたものと思われる。器壁の効果についてはさらに検討することが必要であろう。

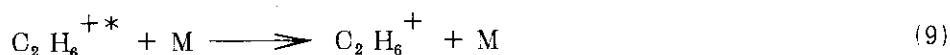
4.2 圧力依存性

エタンの質量分析による研究から, エタン親イオンの断片化は反応(7), (8)に従う¹¹⁾ことが明らかにされている。



これらの断片化反応は放射線によって親イオンに与えられた過剰の励起エネルギーにより引き起される。励起エネルギーが大きければ反応(7)による断片化が生じ易く、また、こうして生成した断片イオンも水素を放出してさらに断片化することが可能である。

親イオンの持つ励起エネルギーは反応(9)に示すように他分子との衝突によっても失なわれ得る。エタン親イオンの内、 10^{-10} 秒間に断片化する割合は62%と計算されているが¹²⁾、これは大気圧下でのエタン中における分子間衝突の頻度と同程度である。衝突の頻度は圧力に依存



しているので、親イオンの断片化と衝突脱活性との競争によって、エタンの¹³⁾、あるいはエタン-アンモニア混合系の放射線分解に圧力依存性があらわれる。

図3に示したエタン-アンモニア混合系での圧力の上昇に伴う $G(n-\text{C}_4\text{H}_{10})$ の増加は、Hollandら¹⁴⁾が重水素化アンモニアを添加したエタンの系で得た傾向に一致している。圧力が上昇すると衝突脱活性によって安定化したエタンイオンが増加する。アンモニアはプロトン捕捉剤として有効に作用し、反応(3)により効率よくエチルラジカルを生成する。従って、高圧ではエチルラジカルが増加し、エチルラジカル同志の結合により生成する n -ブタンも増加するものと考えられる。

圧力の上昇に伴うエチルラジカルの増加はラジカル機構によるエチルアミンの生成量を増加させる要因となり得る。ところが図3に示すように、圧力の上昇に伴ない $G(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)$ は 1 kg/cm^2 で0.5から 10 kg/cm^2 で0.3へと減少している。先に述べたように、圧力が上昇するとエタン親イオンの断片化が減少し、すなわち、反応(7)によるエチルイオンの生成量は減少する。このため、反応(2)によるエチルアミンの生成は低下し、全体としての $G(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)$ が減少するものと考えられることができる。

ここで、大気圧近くの圧力下でのエチルイオンの生成量がどの程度であるか検討する。質量分析計は低圧(10^{-6} mmHg)における電子衝撃から約 10^{-6} 秒後のイオン種を検出しているので、測定されるイオン種の分布はすべての可能な断片化が終了した状態における分布であると見做し得る。ビニルイオンが主としてエチルイオンから生ずるとすれば、全エチルイオンの初期生成量を質量分析計でのビニルイオンとエチルイオン生成量の和が全イオン中に占める割合約27%¹⁵⁾で近似できる。エタンの気相放射線分解では $G_{\text{total ion}} = 4.2$ であり¹⁶⁾、従って、常圧以下での全エチルイオンの生成 G 値を約1と推算することができる¹⁷⁾。大気圧付近でも約1程度の値を持つであろう。エチルイオンとアンモニアの間ではエチルアミンの生成反応(2)の他に、プロトン移行反応(2')が起きているだろう。

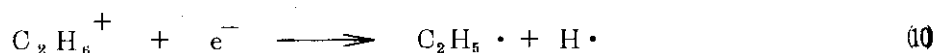
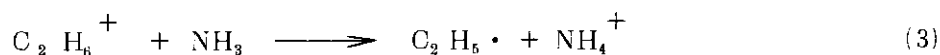


これら2つの反応の速度比はまだ報告されていない。プロピルイオン C_3H_7^+ とアンモニアの間では、プロトン移行反応の速度定数($k_{p,t} = 7.8 \times 10^{-9}\text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)と縮合反応の速度定数($k_{\text{con}} = 9.2 \times 10^{-9}\text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)が知られており⁷⁾、両反応速度の比は1に近い値である。エチルイオンとアンモニアとの間の2つの反応、すなわち、反応(2)と反応

(2)の速度の比も1に近い値をとるものと仮定すると、2つの反応により消費されるエチルイオンの量はほぼ同量ずつである。大気圧付近の圧力で、全エチルイオンのG値が約1と考えられることを先に述べた。この値は、 2 kg/cm^2 の反応圧力においてイオニックな機構によるエチルアミンの生成G値が0.3であるためには十分な値であると考えられる。従って、 $G(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)$ の圧力依存性を、エタン親イオンの衝突脱活性によるエチルイオンの減少に基づくものと解釈することは妥当なものと考えられる。

4.3 核分裂片照射

エタン-アンモニア混合系では、酸化窒素添加系を除き、各生成物G値の吸収線量依存性、圧力依存性の結果に示されていたように、核分裂片照射の特別な効果を観察することができなかった。核分裂片照射の効果を検討する際には、核分裂片の飛跡内に高濃度で生成する活性種がどのような反応で消失するかを考慮せねばならない。そこで、(a) γ 線照射の場合に効率よく進行している正イオンからアンモニアへのプロトン移行反応と、(b) 高濃度で生じた活性種の間での二次反応との、核分裂片の飛跡内での競争反応を考え、活性種がどのように消費されるかを検討した。もし(a)が優先的に進行するならば、核分裂片照射と γ 線照射は同じ結果を与えることになる。正イオンとしてエタンイオンのみが生成するものと仮定し、上述の(a)として反応(3)を、(b)として、活性種間で最も速い反応であると考えられるエタンイオンと電子との中和反応(10)を取り上げる。



Mozumder¹⁸⁾らが水に対して提唱した核分裂片の飛跡の構造モデルによれば、飛跡は内側のコアとそれを包むシースとから成る。コアとシースの境界は100 eVの電子の飛程として定義され、水に対してはコアは半径 15 \AA の円筒として与えられる。核分裂片の運動エネルギーの70%以上がこのコアの内部に与えられる。水の核分裂片に対する阻止能は 370 eV/\AA ¹⁹⁾である。核分裂片の飛跡の径と阻止能が密度に逆比例するものと仮定して求めたエタン-アンモニア混合系におけるコアの直径は、圧力が 1 kg/cm^2 で $2.3 \times 10^4 \text{ \AA}$ 、 10 kg/cm^2 で $2.3 \times 10^3 \text{ \AA}$ であり、また阻止能は 1 kg/cm^2 で 0.47 eV/\AA 、 10 kg/cm^2 で 4.7 eV/\AA である。これらの値と、さらに、エタンイオンの生成G値として採用した4.2を用いて、核分裂片飛跡のコア内でのエタンイオン濃度を推算した。コア内での電子の濃度はエタンイオンの濃度に等しいものとした。

反応圧力1および 10 kg/cm^2 におけるコア直径、エタンイオン濃度、アンモニア濃度および反応(3)、(10)の速度を表1に示す。なお、反応速度を求める際に、反応(3)の速度定数としてプロピルイオンの関与するプロトン移行反応(2)および縮合反応(2)のそれぞれの速度定数と同程度の大きさであると仮定し、 $k_3 \sim 5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ を⁷⁾、反応(10)の速度定数として正イオンと電子の中和反応において妥当な値とされている $k_{10} \sim 5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ を²⁰⁾採用した。この表から反応圧力が 1 kg/cm^2 では反応(3)が圧倒的に速いこと、さ

らに、エタンイオン濃度が 10^8 倍に増加する 10 kg/cm^2 においてもなお反応(3)が優先的に進行することが明らかである。結局、LETの大きな核分裂片照射においても、飛跡内に生成した各種正イオンは γ 線照射の場合と同様にアンモニアの反応で消費されることになる。

以上の考察により、本実験でエチルアミンとn-ブタンとの生成G値に関して核分裂片の照射効果を観察できなかったことが説明できよう。なお、反応(3)の寄与が低下するアンモニア低濃度領域、あるいは反応(10)の寄与が増大するより高圧では、核分裂片の照射効果を期待できるであろう。

Table 1. Rate of reaction between C_2H_6^+ and NH_3 in cores of FF tracks

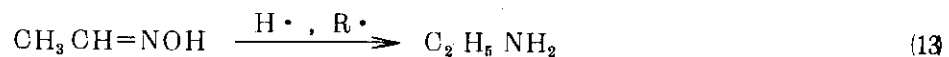
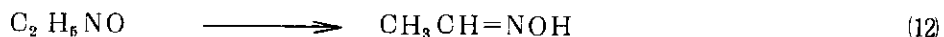
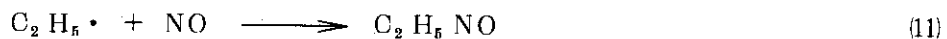
Pressure kg/cm^2	Diameter of core \AA	Concentration		Rate of reaction (10) and (3)	
		(C_2H_6^+) $\text{molec}\cdot\text{cm}^{-3}$	(NH_3) $\text{molec}\cdot\text{cm}^{-3}$	$k_{10}(\text{C}_2\text{H}_6^+)(e^-)$ $\text{molec}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{sec}^{-1}$	$k_3(\text{C}_2\text{H}_6^+)(\text{NH}_3)$ $\text{molec}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{sec}^{-1}$
1	2.3×10^4	2.9×10^{13}	5.4×10^{18}	4×10^{20}	8×10^{23}
10	2.3×10^3	2.9×10^{16}	5.4×10^{19}	4×10^{26}	8×10^{27}

$$G(\text{C}_2\text{H}_6^+) = 4.2, \quad (\text{C}_2\text{H}_6^+) = (e^-)$$

4.4 酸化窒素添加系

酸化窒素を添加したエタン-アンモニア混合系で $G(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)$ が増加する現象は、ラジカルとその捕捉剤との縮合が放射線合成に応用され得る可能性を示す一例である。

この反応は気相で次のように進むと考えられる⁸⁾。



すべての酸化窒素が遊離基と縮合して反応系から消失した後に、さらに放射線を照射するとアセトアルドキシムが水素原子、アルキルラジカルなどにより還元されてエチルアミンが生成する。吸収線量が一定の場合、添加量が少ない領域ではエチルアミンの収率は添加量と共に増加する。しかし、アセトアルドキシムを還元するために必要なラジカル類のすべてが捕捉される程に酸化窒素の添加量が増大すれば、エチルアミンの収率は逆に減少する。従って、添加率に対し $G(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)$ は極大値を示す。吸収線量が 10 Mrad の前後では、添加率 0.2% 付近で極大値が観察された。放射線の種類により極大値の大きさは異なり、

$$G_{n+\gamma} > G_{\gamma} > G_{FF+n+\gamma}$$

である。各放射線の LET は

$$FF+n+\gamma > n+\gamma > \gamma$$

であり、極大値の間にみられた序列と LET の大きさの序列との間には関連性がない。極大値間に認められた関係は、この系でのエチルアミン生成がラジカルの関与する反応であること、さらにラジカル反応よりも遅いと考えられる互変異性化反応を含むことを考慮すると、統一的に解釈することが困難である。

一方、 $G(n-C_4H_{10})$ は酸化窒素の添加により急激に減少し、しかも線質依存性は認められない。 n -ブタンはエチルラジカル同志の結合により生成される。従って、 n -ブタン生成に対する酸化窒素の添加効果はエチルラジカルの捕捉という点にある。酸化窒素はエチルラジカルだけでなく他のラジカル種をも捕捉し、さらにイオン化ポテンシャルが 9.24 eV と低いことから各種の正イオンと反応すると考えられる。実際に γ 線照射下での酸化窒素消失の初期 G 値は ≈ 2.0 と大きく、酸化窒素は吸収線量 10 Mrad で添加率にして約 0.4% 相当分消費される⁸⁾。従って、酸化窒素添加率 1% では 10~16 Mrad の放射線照射の後にも酸化窒素は残存すると考えられる。

Table 2. Rate of $n-C_4H_{10}$ formation and C_2H_5 disappearance in cores of FF tracks and in γ radiolysis

	Concentration (NO) (C ₂ H ₅ ·) molec·cm ⁻³		Rate of reactions (6) and (11) k ₆ (C ₂ H ₅ ·) ² , k ₁₁ (NO) (C ₂ H ₅ ·) molec·cm ⁻³ ·sec ⁻¹	
in cores of FF tracks	1.1x10 ¹⁸ (1%)	1.7x10 ¹⁴	7x10 ¹⁸	4x10 ¹⁹
in γ radiolysis	1.1x10 ¹⁸	3.0x10 ⁹	2x10 ⁸	7x10 ¹⁴

$$G(C_2H_5\cdot) = 3, \quad k_6 = 2.6 \times 10^{-10} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1} \text{ (21)}, \quad k_{11} = 2.0 \times 10^{-13} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1} \text{ (22)}$$

この添加率における核分裂片コア内での n -ブタン生成反応(6)と酸化窒素によるエチルラジカルの捕捉反応(11)の速度を比較した結果を表 2 に示す。エチルラジカルは G 値 3 で生成するものと仮定した。反応圧力は 2 kg/cm² で、エタン中のアンモニア組成は 10% である。さらに、線量率が 0.5 Mrad/hr での ⁶⁰Co γ 線照射におけるエチルラジカルの定常状態下での濃度および反応(6)、(11)の速度も表 2 に示した。この表から、 γ 線照射の場合に比較して核分裂片コア内でのエチルラジカル濃度は非常に大きいものの、コア内でも酸化窒素によるエチルラジカルの捕捉反応が優先的に進行していることが明らかである。なお、 γ 線照射の場合の反応速度の計算結果からは酸化窒素添加率 1% での n -ブタンの生成量はほとんど 0 となるべきであるが、図 5 に示したように n -ブタンは G 値約 0.1 で生成している。この n -ブタンは、イオンのな

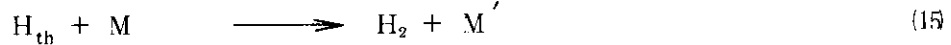
機構によって生成するものであり、アンモニアの混合比が10%である本系では一部の正イオン ($C_2H_6^+$, $C_2H_5^+$ 等) がエタンと反応してn-ブタンを生成していると考えられる。

この系で観察されたもう一つの線質の効果は水素の生成に関するものである。無添加時にはいずれの放射線照射によってもほぼ等しい $G(H_2)$ 値を得たが、酸化窒素を添加した場合には各 $G(H_2)$ 値の間には次のような関係が認められた。この序列は各放射線のLETの序列に一致している。この現象が生ずる理由として、次の2つが考えられる。1) 低LET放射線照射

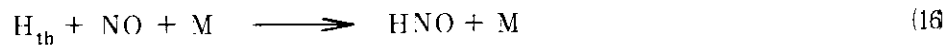
$$G(H_2)_{FF+n+\gamma} > G(H_2)_{n+\gamma} > G(H_2)_\gamma$$

下で酸化窒素により十分に捕捉されていたサーマル水素原子の一部が、高LET放射線照射の場合には酸化窒素に捕捉されず水素の生成に関与する。2) 照射する放射線の性質(エネルギー、質量)が異なることにより、初期過程に変化が生じ、イオン種、ラジカル種、ホットアトムなどの収率が変化し、このために水素生成に線質の効果があらわれる。

酸化窒素が捕捉できる水素原子はサーマル水素原子 H_{th} である。そこで、酸化窒素により抑制され得る水素生成反応として反応(14), (15)をあげることができる。ここでMはエタンあるいは



はアンモニアである。一方、酸化窒素による水素生成の抑制は反応(16)によると考えられる。



高LET放射線の飛跡の内部で反応(14)が反応(15)よりも早く、しかも反応(16)と比較しても同程度あるいはそれ以上の速さで進む場合には、酸化窒素添加系での水素生成に線質の効果があらわれるであろう。これまでと同様に、核分裂片コア内での反応(14), (15), (16)の競争を考え、反応圧力 2 kg/cm^2 , エタン組成90%, 酸化窒素添加率0.1%および1%の条件で、反応速度を比較した。サーマル水素原子の生成G値は1と仮定した。各反応の速度定数として $k_{14} \sim 5 \times 10^{-32} \text{ cm}^6 \cdot \text{molec}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ ²³⁾, $k_{15} \sim 1 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ²⁴⁾, $k_{16} \sim 1 \times 10^{-32} \text{ cm}^6 \cdot \text{molec}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ ²³⁾ の各値を採用して求めた反応速度を表3に示す。サーマル水素原子に関して2次の

Table 3. Rate of H_2 formation and H_{th} disappearance in cores of FF tracks. System with nitric oxide added.

Pressure kg/cm^2	Concentration (NO) $\text{molec} \cdot \text{cm}^{-3}$	Rate of reactions (14), (15) and (16)			
		$k_{14}(H)$	(H)	(M) , $k_{15}(H)(M)$	$k_{16}(H)(NO)(M)$
		$\text{molec} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$			
2	1.1×10^{17} (0.1%)	2×10^{16}		1×10^{17}	8×10^{18}
2	1.1×10^{18} (1%)	2×10^{16}		1×10^{17}	8×10^{19}

$$G(H) = 1, (H) = 5.7 \times 10^{13} \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-3}, (M) = 1.1 \times 10^{20} \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-3}$$

3体反応(14)による水素生成は、引き抜き反応(15)よりも遅い。しかも実験条件では、酸化窒素による水素原子の捕捉反応(16)が他の2つの反応よりも十分に速いことが明らかである。図6に示すように酸化窒素の添加率0.1%では $G(H_2)$ は減少しつつあるが、添加率1%では各放射線による $G(H_2)$ は一定値となっている。この添加率では、酸化窒素濃度はサーマル水素原子濃度よりはるかに大きく、従って、捕捉反応があっても核分裂片の飛跡内で酸化窒素濃度は事実上変化しないと考えられる。

表3に示した結果から、酸化窒素生成における線質の効果は、核分裂片の飛跡内でのサーマル水素原子濃度の増加として考えられるLET効果によっては説明できないことがわかる。

これまで、活性種の空間的局所的な分布に注目して、生成物の分布・G値に及ぼす高LET放射線の照射効果を解析してきた。しかし、放射線化学の初期過程が放射線の種類(質量、エネルギー)に依存するという可能性についても検討すべきであろう。重イオン粒子(N^+ , Ar^+ など)の衝突による標的原子の内殻電離の断面積は一般に陽子の場合に比べて3~5桁大きくなることが知られている²⁵⁾。エタン-アンモニア混合系の核分裂片照射においても、 γ 線の場合に比べてみれば大きな断面積で窒素原子、炭素原子に内殻電離が引き起されていると考えられる。この内殻電離に引き続いてホットな水素原子が生成する可能性がある。現在の段階ではホット水素原子の収率は明らかではない。しかし、核分裂片照射によりもしG値にして1程度のホット水素原子収率の増加があるとすれば、酸化窒素添加系での水素生成に関する線質の効果は酸化窒素によっては捕捉されないホット水素原子による水素引き抜き反応で発生する水素に起因するものとして説明できる。又、たとえば反応式(17), (18)のように分子状に生成する水素の収率が照射粒子の質量、エネルギーに依存していることも考えられる。



5. 結 論

エタン-アンモニア混合系からのエチルアミンの生成に及ぼす核分裂片の照射効果を明らかにするために種々の実験を行ない、次のような結果を得た。

1) 常圧でも、核分裂片照射の効果がより生じ易いと考えられる 10 kg/cm^2 でも、核分裂片照射の効果は観察できなかった。

2) 核分裂片の飛跡内での活性種濃度を推算し、さらに活性種間の二次反応とアンモニアへのプロトン移行反応の速度とを比較し、 10 kg/cm^2 でも後者が優先的に進行していることを明らかにした。この結果により、核分裂片照射においても γ 線の場合と同様に、正イオンとアンモニアとの反応が優先し、核分裂片照射の効果が現れなかったことが説明できる。

3) 反応圧力の上昇に伴ない $G(C_2H_6, NH_3)$ が減少し、 $G(n-C_4H_{10})$ が増加した。この現象は、エタン親イオンの衝突脱活性による安定化に基づく、すなわち、反応圧力の上昇に伴ない安定なエタンイオンの増加およびエチルイオンの減少に起因するものと考えられる。

3体反応(14)による水素生成は、引き抜き反応(15)よりも遅い。しかも実験条件では、酸化窒素による水素原子の捕捉反応(16)が他の2つの反応よりも十分に速いことが明らかである。図6に示すように酸化窒素の添加率0.1%では $G(H_2)$ は減少しつつあるが、添加率1%では各放射線による $G(H_2)$ は一定値となっている。この添加率では、酸化窒素濃度はサーマル水素原子濃度よりはるかに大きく、従って、捕捉反応があっても核分裂片の飛跡内で酸化窒素濃度は事実上変化しないと考えられる。

表3に示した結果から、酸化窒素生成における線質の効果は、核分裂片の飛跡内でのサーマル水素原子濃度の増加として考えられるLET効果によっては説明できないことがわかる。

これまで、活性種の空間的局所的な分布に注目して、生成物の分布・G値に及ぼす高LET放射線の照射効果を解析してきた。しかし、放射線化学の初期過程が放射線の種類(質量、エネルギー)に依存するという可能性についても検討すべきであろう。重イオン粒子(N^+ , Ar^+ など)の衝突による標的原子の内殻電離の断面積は一般に陽子の場合に比べて3~5桁大きくなることが知られている²⁵⁾。エタン-アンモニア混合系の核分裂片照射においても、 γ 線の場合に比べてみれば大きな断面積で窒素原子、炭素原子に内殻電離が引き起されていると考えられる。この内殻電離に引き続いてホットな水素原子が生成する可能性がある。現在の段階ではホット水素原子の収率は明らかではない。しかし、核分裂片照射によりもしG値にして1程度のホット水素原子収率の増加があるとすれば、酸化窒素添加系での水素生成に関する線質の効果も酸化窒素によっては捕捉されないホット水素原子による水素引き抜き反応で発生する水素に起因するものとして説明できる。又、たとえば反応式(17), (18)のように分子状に生成する水素の収率が照射粒子の質量、エネルギーに依存していることも考えられる。



5. 結 論

エタン-アンモニア混合系からのエチルアミンの生成に及ぼす核分裂片の照射効果を明らかにするために種々の実験を行ない、次のような結果を得た。

1) 常圧でも、核分裂片照射の効果がより生じ易いと考えられる 10 kg/cm^2 でも、核分裂片照射の効果は観察できなかった。

2) 核分裂片の飛跡内での活性種濃度を推算し、さらに活性種間の二次反応とアンモニアへのプロトン移行反応の速度とを比較し、 10 kg/cm^2 でも後者が優先的に進行していることを明らかにした。この結果により、核分裂片照射においても γ 線の場合と同様に、正イオンとアンモニアとの反応が優先し、核分裂片照射の効果が現れなかったことが説明できる。

3) 反応圧力の上昇に伴ない $G(C_2H_6, NH_3)$ が減少し、 $G(n-C_4H_{10})$ が増加した。この現象は、エタン親イオンの衝突脱活性による安定化に基づく、すなわち、反応圧力の上昇に伴ない安定なエタンイオンの増加およびエチルイオンの減少に起因するものと考えられる。

4) 酸化窒素添加系でエチルアミン収率の向上が観察され、 $G(C_2H_5NH_2)$ は無添加時の1.2~1.6倍となった。この系では、エチルアミンおよび水素の収率に核分裂片照射効果と思われる結果を得たが、酸化窒素を添加しない系におけると同様な活性種の空間的な分布の差異を考へることではこの効果を説明できない。

添加物がないエタン-アンモニア混合系においては、さらに高圧、あるいは低アンモニア濃度領域で、 γ 線照射の場合よりもエチルアミン収率が減少し、ブタン収率が增大する核分裂片の照射効果を期待できる。

放射線合成のために核分裂片線源を利用するにあたっては、目的とする生成物の生成機構と飛跡内反応との関連を十分に検討することが必要である。

謝 辞

本報告は、研究部東海駐在グループによる炉内放射線による化学反応の研究のうち、エタン-アンモニア混合系で得た成果をまとめたものである。低温化学照射装置を用いた照射実験にあたっては、森山昇氏（現在保健物理安全管理部所属）の協力を得た。本報告をまとめるにあたり研究部堀田寛主任研究員から助言をいただいた。ここに記して感謝の意を表す。使用した核燃料は、米国BNLのB. Manowitz, M. Steinberg 両氏等関係者の好意により贈られたものである。又、本研究を遂行するにあたり種々の協力を得た東海研究所研究炉管理部その他多くの部課および旧放射線化学研究委員会化学用原子炉分科会の委員の方々に感謝する。

4) 酸化窒素添加系でエチルアミン収率の向上が観察され、 $G(C_2H_5NH_2)$ は無添加時の1.2~1.6倍となった。この系では、エチルアミンおよび水素の収率に核分裂片照射効果と思われる結果を得たが、酸化窒素を添加しない系におけると同様な活性種の空間的な分布の差異を考へることではこの効果を説明できない。

添加物がないエタン-アンモニア混合系においては、さらに高圧、あるいは低アンモニア濃度領域で、 γ 線照射の場合よりもエチルアミン収率が減少し、ブタン収率が增大する核分裂片の照射効果を期待できる。

放射線合成のために核分裂片線源を利用するにあたっては、目的とする生成物の生成機構と飛跡内反応との関連を十分に検討することが必要である。

謝 辞

本報告は、研究部東海駐在グループによる炉内放射線による化学反応の研究のうち、エタン-アンモニア混合系で得た成果をまとめたものである。低温化学照射装置を用いた照射実験にあたっては、森山昇氏（現在保健物理安全管理部所属）の協力を得た。本報告をまとめるにあたり研究部堀田寛主任研究員から助言をいただいた。ここに記して感謝の意を表す。使用した核燃料は、米国BNLのB. Manowitz, M. Steinberg 両氏等関係者の好意により贈られたものである。又、本研究を遂行するにあたり種々の協力を得た東海研究所研究炉管理部その他多くの部課および旧放射線化学研究委員会化学用原子炉分科会の委員の方々に感謝する。

文 献

- 1) P. Harteck, S. Dondes, Science, 146, 30 (1964)
- 2) M. Steinberg, M. Beller, BNL 13813 "Ozone Synthesis for Water Treatment by High Energy Radiation," July, (1969)
- 3) C. D. Wagner in M. Burton, J. L. Magee (ed.), "Advances in Radiation Chemistry," Vol. 1, Wiley-Interscience, New York, (1969). p.237
- 4) G. G. Meisels, J. P. Gregory, A. A. Siddiqi, J. P. Freeman, W. C. Richardson, J. Am. Chem. Soc., 97, 987(1975)
- 5) Y. Ikezoe, S. Sato, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 3111 (1975)
- 6) W. R. Busler, D. H. Martin, F. Williams, Disc. Faraday Soc., 36, 102 (1963)
- 7) T. Miyazaki, S. Shida, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 2114 (1965)
- 8) S. Shimizu, Y. Ikezoe, S. Sato, ibid., 48, 1003 (1975)
- 9) S. Sato, N. Moriyama, Y. Ikezoe, T. Ishii, M. Hirata, Y. Yamazaki, A. Danno, K. Oshima, J. Nucl. Sci. Technol., 10, 379 (1973)
- 10) 佐藤章一, 森山 昇, 池添康正, 清水三郎, 小林敏明, 山崎弥三郎, 田野皓文,
JAERI-M 4717 「核分裂片のエネルギー損失と化学反応系中での核分裂片線量率」
昭和47年2月
- 11) P. Ausloos, R. E. Rebbert, L. W. Sieck, J. Chem. Phys., 54, 2612 (1971)
- 12) D. P. Stevenson, Radiation Res., 10, 610 (1959)
- 13) C. M. Wodetzki, P. A. McCuster, D. B. Peterson, J. Phys. Chem., 69, 1045 (1965)
- 14) P. T. Holland, J. A. Stone, J. Can. Chem., 52, 221 (1974)
- 15) A. Henglein, G. A. Muccini, Z. Naturforsch., 17a, 452 (1962)
- 16) G. G. Meisels, J. Chem. Phys., 41, 51 (1964)
- 17) 志田正二, Radioisotopes, 19, 92 (1970)
- 18) A. Mozumder in M. Burton, J. L. Magee (ed.), "Advances in Radiation Chemistry," Vol. 1, Wiley-Interscience, New York (1969), p.1

- 19) A. Henglein, W. Schnabel, J. Wendenburg, "Einführung in die Strahlenchemie":
相馬純吉ら訳, 「基礎放射線化学」, 化学同人, (1972), p. 67
- 20) P. Ausloos, (ed.), "Fundamental Processes in Radiation Chemistry,"
Interscience Publishers, New York, (1968), p.355
- 21) G. Porter, (ed.), "Progress in Reaction Kinetics," Vol. 1, Pergamon
Press, London, (1961), p.109
- 22) G. Pratt, I. Veltman, J. C. S. Faraday Trans., I. 1840 (1974)
- 23) Z. G. Szabo, tr. by K. J. Ivin, "Advances in the Kinetics of
Homogeneous Gas Reactions," Methen, London, (1964), p.205
- 24) G. Porter, (ed.), "Progress in Reaction Kinetics," Vol. 3 Pergamon
Press, London, (1965), p.89
- 25) 寺沢倫孝, 応用物理, 41, 1319 (1972)