

かなり強くなっており、このことは理論計算結果によっても確かめられた。これは、Cl $2p$ 殻からの励起電子の感ずるポテンシャルが、HCl では Cl_2 に比べより球対称からはずんでいることを反映しているものである。

さらに、 Cl_2 ではイオン化エネルギーより高エネルギー側電離連続帯の中に broad な共鳴構造が観測された。この構造の可能性としては中心カバリアー効果による shape resonance が有力なのではないかと考えている。その理由としては、 N_2 の K 吸収にも同様の構造が見られること、あるいは、HCl では対応する領域に同様の構造が見られないこと（H の励起電子に対する散乱効果が弱い）などがあげられよう。

一方、 BCl_3 吸収スペクトルについては、200 eV から高エネルギー側の周期的構造は Cl のリードベルグ・シリーズとして説明をつけることができるが、これより低エネルギー側の構造（おそらく B の K 吸収）については、 BF_3 の B の K 吸収スペクトルからの類推により、B のリードベルグ・シリーズは予想できるものの、それ以外については説明のつけにくい箇所が多い。なお、 BCl_3 の分子軌道計算は現在実行中であり、計算結果が出れば、各構造に説明をつけることができるものと期待している。

リン酸塩のリン P の $L_{2,3}$ 吸収帯

藤 間 一 美

目的 放射線の照射による生物の遺伝情報の伝達機能をもつ核酸分子の失活の初期過程で、リン酸中のリンの L 殻の電子による光子のエネルギー吸収が大きな役割を果していると予想される。この研究の第一の目的は、リン酸中のリンの吸収係数を定量的に知り、その初期過程のおこる確率を定量的に把握することである。

第二の目的は、この吸収スペクトルに現れる大きな 4 つの吸収の山は、リン酸分子に固有なものであり、リン酸基の外側の影響は強く受けないと予想されるが、この事実を確かめ、4 つの吸収の山の起源を明らかにしようとするものである。

実験 測定した試料はリン酸の無機塩（ LiH_2PO_4 、 NaH_2PO_4 、 KH_2PO_4 および NH_3PO_4 ）とヌクレオチド（チミジル酸）である。これらの試料について光電子収量スペクトルと透過スペクトルを観測した。このリンの L 殻の電子の励起のような深い内

藤間一美

殻電子の励起を扱う場合、光電子収量と吸収の強度が極めてよく比例することが多くの例で既に確かめられており、光電子収量の測定は、光電面に付ける試料の厚さに対する制限が厳しくないこと、透過測定と異って下地の物質の影響が現れにくいことなど測定上の利点が多い。このため予備的な実験として光電子収量の測定を行なった。ただしこの光電子収量からでは、吸収係数は定まらないので、別に膜厚を数種類変えて薄膜の透過率の測定を行ない透過率の膜厚依存性から吸収係数を定めた。

試料は、蒸着および水溶液を吹き付け乾燥させるという二種類の方法で作製した。蒸着した場合には、リン酸は分子内脱水しさらに重合してオルトリン酸からメタリン酸に変化するので試料物質としては、水溶液の吹き付けによるものと異なるが、いずれの試料でもリンは周囲を4つの酸素にとり囲れた正四面体構造をもつ。実験に使用した光源は物性研 400 MeV SOR-RING で分光器は 2 m 斜入射 Vodar 型である。

結果 125 eV から 155 eV までのエネルギーの光でリン酸無機塩 (LiH_2PO_4 , Na

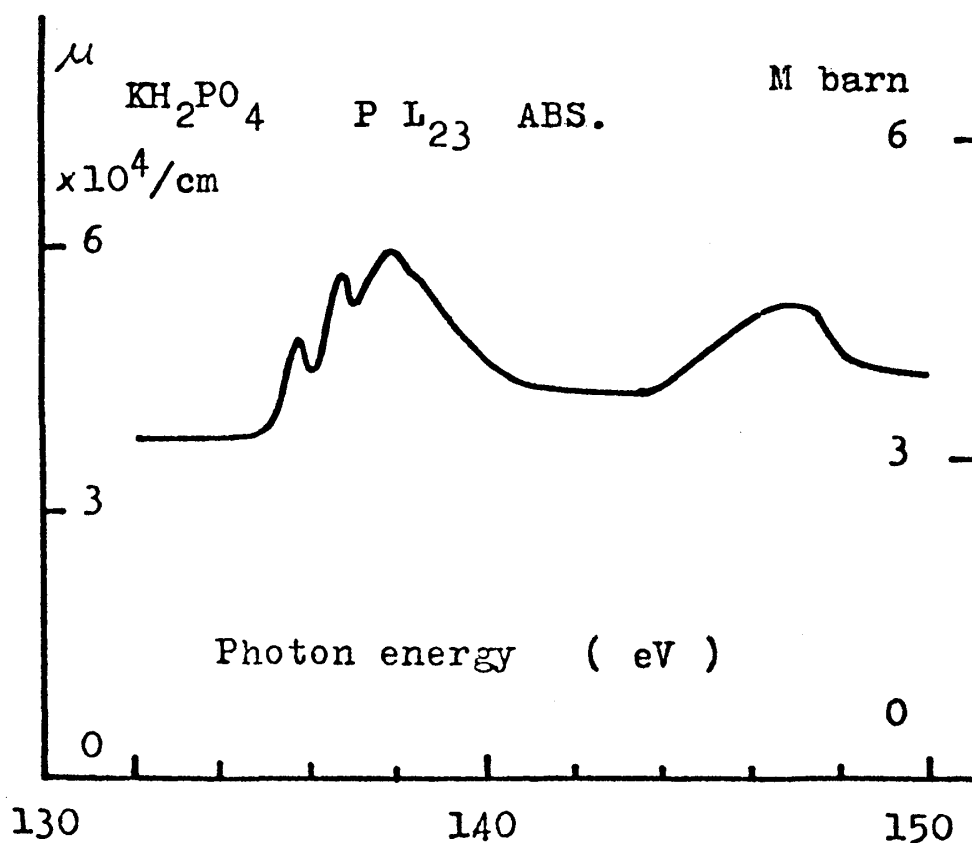


図 1.

H_2PO_4 , KH_2PO_4 , NH_3PO_4) のオルトリン酸 およびメタリン酸の光電子収量を測定した結果、リン酸の相手となる陽イオンの差やリン酸が重合してオルトからメタに変化しているか否かによらず、低エネルギーに接近した3つの吸収の山と高エネルギー側にそれらより少しはなれて1つの山が観測された。このことから得られたスペクトルはリン酸分子の電子状態を強く反映していることがわかる。 LiH_2PO_4 , NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 の薄膜による吸収スペクトルも (これらはすべてメタリン酸塩) 光電子収量スペクトルと吸収の山の形、位置ともに同様の結果を得、 KH_2PO_4 の場合吸収の山は 135.5, 136.5, 138 eV と 146.5 eV にある。一番強い吸収を示す 138 eV での原子吸光係数は 5 M barn 程度である。

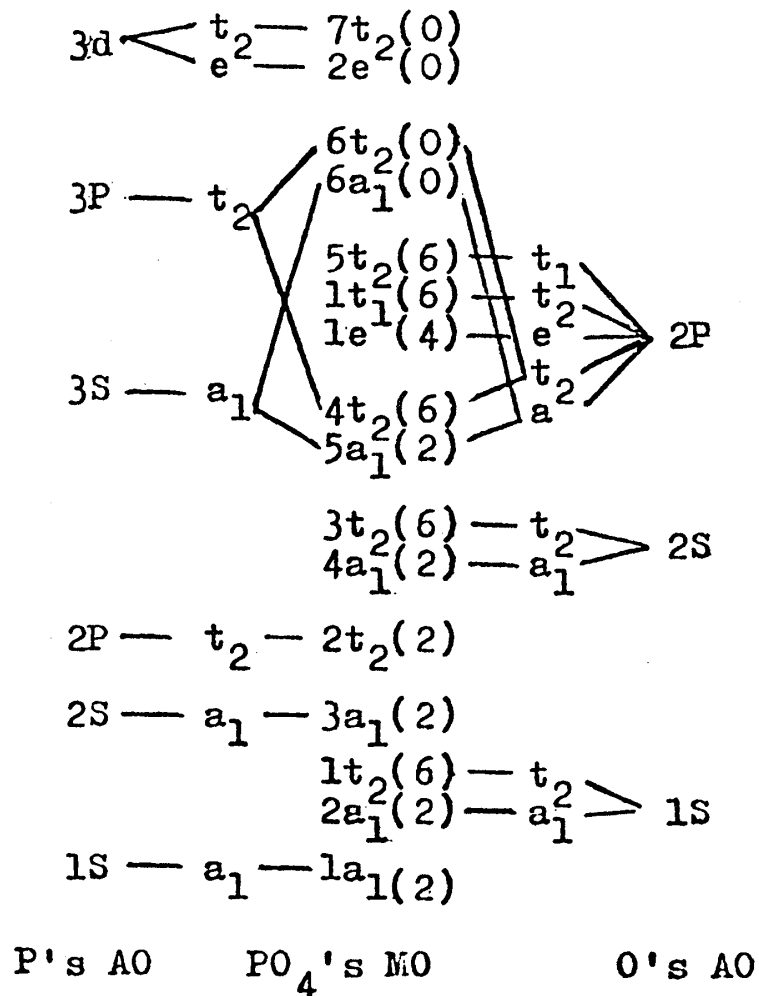


図 2.

チミヂル酸については無機塩とくらべてリン酸が全体を占める割合が重量比で $\frac{1}{2}$ 程度であるため、光電子収量、透過ともにスペクトルの上でリン酸の構造は非常に見にくいですが、一応無機塩と対応がつく4つの吸収の山が観測された。吸収の山の位置が全体に無機塩と比較して2 eV 程度高エネルギー側にずれるが、この事実を除けば、核酸中のリン酸のリンも無機リン酸塩中のリンもほぼ同じ吸収スペクトルを示すといつてよいと思われる。したがって核酸内のリンの正味の吸収強度は、無機塩について得られた原子吸光係数と大幅には異なわないと思われる。

解析 得られたスペクトルはリンのL殻の電子のRydberg状態あるいは連続状態への遷移に対応するものではない。もしそうだとすれば、光子のエネルギーの順にはじめRydberg状態への遷移に対応する小さい山が続き、その後に連続状態への大きな山がくると思われる。実験結果も示すように、スペクトルは原子としてのリンよりはむしろリン酸分子の電子状態を反映している。このようにRydberg状態が見られないという現象は、分子のX線領域での吸収スペクトルに特徴的な現象で、分子内における effective potential barrier を考えることによって解釈される。

リン酸の場合、中心のリンの周囲にある電子は、リンをとり囲む4つの電氣的に陰性な酸素によって動径方向に反撥的な力（これを effective potential barrier で表現する。）を受けこの方向に2つの極小（井戸）をもつPotentialの中を電子が運動する。2つの極小のうち中心側の極小にある電子状態（inner well state）から外側の極小にある電子状態（outer well state）への遷移は起りにくく、一方同じ inner well state への遷移の確率は大きい。実際に得られたスペクトルの山はこの inner well state から inner well state への遷移に対応するものでリンと酸素の原子軌道の線形結合によってリン酸の分子軌道を作り、そのエネルギー準位を調べることによってこの事実が定性的に確認される。4つの吸収の山はエネルギーの順にリンのL殻（ $2t_2$ ）から、空いたリン酸の分子軌道 $6a_1$, $6t_2$, $2e$, $7t_2$ への遷移と考えている。この結論は、リン酸と同じ正四面体構造をもつ SiO_2 のSiのL殻からの励起の場合と一致するが、スペクトルの広がり、山の形などの点では差がある。チミヂル酸中のリン酸の吸収の山の位置が高エネルギー側へずれる理由の解釈を含めて、より確かな起源の推定は今後行なう定量的な計算結果を待たなくてはならない。