

氏 名	長 谷 博 友 は せ ひろ とも
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 131 号
学位授与の日付	昭 和 43 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	理 学 研 究 科 物 理 学 第 二 専 攻
学 位 論 文 題 目	Photo-induced Trapped Electron in Rigid Media : Photobleaching study in the Mixed Polar Solvents (剛性媒体中で光で誘導された捕捉電子：混合極性溶媒中における光 による消失過程の研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 四手井綱彦 教 授 柳 父 琢 治 教 授 中 井 祥 夫

論 文 内 容 の 要 旨

放射線作用の初期過程で生成される二次電子は、水溶液系では水に捕捉されて水和電子、一般の溶液系では溶媒和電子を形成する。硝子状の固体媒質中にとらえられるときは、それを捕捉電子とよぶ。主論文は、この捕捉電子を低温で極性溶媒中につくり、その物理的特性を光消失の方法を利用して調べたものである。

二次電子源としては光電離法を採用した。この方法では tryptophan を極性溶媒に溶し、それを冷却し透明な剛性溶媒を得た。光電離には、tryptophan の吸収する 250~300m μ の紫外線で試料を照射すると、溶媒自体は電離せず、溶質分子が二光子過程で電離し過剰エネルギーの小さい電子が得られ、剛性溶媒中に捕捉される。溶媒としては極性溶媒と水との混合物を使い、分光測定によって捕捉電子を調べるのに適した透明溶媒を作った。またその混合比を変えることによって、溶媒の誘電率を変えてその効果を見ている。紫外照射は 77°K で行ない、77°K での捕捉電子の特性を調べた。得られた結果を要約すると、次のようになる。

(1) ethylene glycol—水の混合溶媒の系で、光電離によって捕捉電子が生成されることを、分光測定および ESR 測定によってたしかめた。

(2) ethylene glycol—水の系で水の混合比を大きくすると、捕捉電子の吸収ピークは長波長側へ移動し、捕捉電子の生成収率は増加した。

(3) ethylene glycol—水系の剛性溶媒中に生成した捕捉電子を 550m μ または 650m μ の光で照射すると、捕捉電子の濃度は一次の減衰を示し、2成分の減衰成分にわけることができた。その2成分は減衰速度定数が $1 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 程度のおそい成分と $1 \times 10^{-1} \text{min}^{-1}$ 程度のはやい成分とである。

(4) 上述のはやい成分とおそい成分とに対応する捕捉電子のスペクトルを、光消失過程を利用して求めることができた。この二つのスペクトルは幅の広い吸収で互いに重なり合っている。水の混合比を大きくすると、いずれも長波長側へピークが移動した。

(5) 波長のちがった光で消失させると、2成分の減衰速度定数は異なったが、2成分に対応する吸収スペクトルは消失照射の波長にほぼ独立であった。

(6) 減衰曲線の分析から得られた2成分の初期濃度の値は消失照射の波長に依存する。

(7) alcohol—水の系, triethylamine—水の系および alkali—水の系でも、光消失の過程で一次の減衰を示し、同様な2成分に分けることができた。

(8) 捕捉電子の生成ならびに光消失の過程で、酸素の効果は見られなかった。

(9) 光電離による場合と γ 線照射の場合とを比べるため、ethylene glycol を γ 線照射して捕捉電子をつくり、その光消失を調べた。その結果、同じく一次の減衰を行なう2成分が得られた。

以上の実験結果を総合して、次のように結論している。

(1) 混合剛性溶媒中には、2種類の trap が存在する。しかし、2種類の trap は混合した2種類の溶媒のそれぞれに対応するものではない。

(2) 溶媒の性質（例えば誘電率）を変えると、2成分の減衰速度定数が変わる。ethylene glycol—水の系で水の混合比を大きくすると、速度定数および吸収ピークの波長は一定の規則性をもって変化する。とくに、吸収ピークについての規則性は、捕捉電子のモデルとして提出されている Jortner の cavity model より予想される規則性と一致せず、むしろ逆の傾向を示し、この理論を適用して実験結果を説明することはできない。

(3) 仮に親イオンによるクーロン引力が電子の熱エネルギーと等しくなるような親イオンからの距離 r_c (critical inter change distance) を考え、電子が r_c より内側の位置で捕捉される場合と、 r_c より外側の位置に捕捉される場合の二種に trap が分けられるとする。このように考えると、光消失の過程で速度定数の異なった2成分に分かれることは考えられる。しかし r_c 以内で可動になった電子は親イオンとの再結合が大きい確率でおこるであろうことが予想される。実験結果はこの予想に反して、再結合は無視できる程度に少ない。また r_c より外側の可動電子は二次則にしたがって拡散することが予想される。この予想も実験事実と反している。したがって、critical inter change distance の考えは、この問題に適用できない。

(4) 減衰曲線の分析から得られた2成分の初期濃度が、消失波長によってちがっているという事実は、次のような仮説に基づいて説明できる。すなわち、光消失の過程で2種の trap 間に電子捕捉の交換がおこり得るとする。この仮定に基づいて、光消失過程での電子の反応方程式を立ててとくと、実験的に得られる2成分の初期濃度の比が、2種類の trap にある捕捉電子の初期濃度の比に等しくならず、前者の比は消失波長に依存するという結論を得た。

参考論文1は、tryptophan の溶液を 77°K で紫外照射したとき、捕捉電子が生成されることを見出した報告である。参考論文2は、捕捉電子の生成と消失に対する波長依存性を調べた報告であり、電子と親イオンとの再結合の確率が無視できる程小さいとして、電子の反応が説明できるとしている。参考論文3は、DNA の放射線照射によって生成される遊離基は、チミンの照射によって得られるものと同じであることを明らかにしたものである。参考論文4では、核酸を構成する塩基の誘導体を原子炉内で照射したとき生成される遊離基の特性を調べている。

論文審査の結果の要旨

放射線作用の初期過程で生成される溶媒和電子は、放射線化学反応等で重要な役割を果していることがわかり、捕捉された電子の特性、捕捉の機構等物理学的な面の研究が行なわれはじめている。主論文はこの問題を取りあげたものである。

従来この分野の研究では、溶媒そのものを放射線で電離させる方法が使われていたが、この方法には複雑な現象が付随し、孤立した捕捉電子の挙動を調べるのに不適當であった。この研究では、申請者等がさきに見出した tryptophan 溶液による光電離法を採用し、溶媒自体は電離せず、溶質分子が紫外線照射によって電離し、その電子が溶媒中に捕捉されるので、従来の方法に比べて、捕捉電子の挙動を調べるのに適切である。また溶媒として極性混合溶媒を用いている。これによって、低温において分光測定に適した透明な剛性溶媒を作ること、溶媒の誘電率を連続的に変えること等ができて、trap の性質を詳しく調べることを可能にした。

これらの特色のある方法の採用によって、次のような新しい情報を得ている。生成された捕捉電子を、 $550m\mu$ または $650m\mu$ の光で照射すると、捕捉電子は一次の減衰を示し、それは速度定数が $10^{-2}min^{-1}$ 程度のおそい成分と $10^{-1}min^{-1}$ 程度のはやい成分の2成分からできていることを見出した。この2成分に対応して、捕捉電子の吸収スペクトルを2種に分解することができ、trapには2種類があると結論している。2種類の trap の存在は、溶媒の種別に関係せず、 γ 線照射によってつくられた捕捉電子にも同様に存在する。また、光消失曲線の分析より得られた2成分の初期濃度の波長依存性より、2種の trap 間に電子捕捉の交換があると推論している。このような2種の trap の存在は critical inter change distance の考えを利用すると一応説明できる。しかし、それから導びかれる結果は、実験結果と一致せず、この仮説は成立しないと結論している。

電子捕捉の機構に関しては Jortner によって体系づけられた cavity model がある。この model によると、捕捉電子の吸収波長は、溶媒の誘電率で規定される。ethylene glycol—水の系で水の混合比を大きくすると、捕捉電子の吸収ピークは長波長側へずれることが見出されている。この実験結果は cavity model で得られる波長のずれの方向と一致しない。したがって、Jortner の理論では剛性溶媒中の電子捕捉機構を説明できないと結論している。

以上に述べたように、この論文では独特の実験方法をつかって、捕捉電子の特性を調べて新しい知見を加え、それらの結果は従来の理論では説明できないことを論じ、この研究課題の出発点を明らかにしたもので、放射線物理学の発展に貢献するところが少なくない。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。