

氏 名	並 木 章 なみ き あきら
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 356 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 50 年 3 月 24 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	Ionic Intermediates Produced by Gamma Irradiation at 4K ; Halogenated Naphthalene and Benzene Derivatives in Ethanol (4 Kでガンマ線照射により生成されるイオンの中間体 ; エタノール中のハロゲン化ナフタリン及びハロゲン化ベンゼン化合物)
論文調査委員	(主 査) 教 授 林 竹 男 授 教 中 井 祥 夫 教 授 長 谷 川 博 一

論 文 内 容 の 要 旨

放射線照射によって生じた二次電子の反応は、正イオンの反応とともに、放射線効果の主要な起因である。凝縮相すなわち固相、液相の系では、二次電子が溶媒和電子になることが1962年に確認され、さらに1970年には溶媒和電子の前駆体として未溶媒和の捕捉電子の存在がたしかめられて以来、これらの状態の電子からの反応過程が、放射線効果の研究分野での主要課題の一つになってきている。

二次電子が分子に捕獲される反応は、凝縮相では一般に、生成した負イオンが他の分子と極めて早く反応したり解離したりするために、反応初期の状態を直接に観測することが困難である。申請者はこの短寿命の負イオンを観測することを目的として、液体ヘリウム温度でガンマ線照射を行う方法を採用し、吸収スペクトルおよび ESR スペクトルによって負イオンの測定に成功したものである。

本論文では、ナフタリンおよびベンゼンの各種のハロゲン誘導体がとりあげられている。これらの分子は、気相での電子衝突の実験によって、負イオン状態が準安定的に存在することが推察されていたが、直接に観測できたことはなかった。申請者は、これらの分子のエタノール溶液を凍結してエタノールガラスを作り、これを4°Kでガンマ線で照射して吸収および ESR スペクトルを測定し、またこれを昇温したときの各スペクトルの変化を追跡している。

塩化ナフタリンおよび臭化ナフタリンでは、両者とも4°Kでは負イオンに帰せられる吸収スペクトルが測定された。これらは、液体窒素温度では不安定なものである。

ベンゼンおよび弗化ベンゼンも、4°Kでは負イオンが安定に観測される。吸収スペクトル、ESR スペクトルとともに、分子軌道の計算結果として、負イオンであることが確認された。

塩化、臭化、沃化ベンゼンでは、紫外域に2ケの吸収帯が測定された。このものは負イオンには帰属されないものである。申請者は、昇温変化の測定および光ブリーチ効果の測定によってこの2吸収帯が一つの生成物の吸収によるものであることをたしかめ、また、2ケの吸収帯の間隔がハロゲン原子のP状態2重項の間隔にほぼ等しいこと、吸収帯のエネルギーが各々のハロゲン負イオン化ポテンシアルに比例して

いることなどを認め、この吸収帯は、ハロゲン化ベンゼンの負イオンの完全に解離する前の状態として、ハロゲン負イオンとベンゼンとが弱い結合をした状態をとっており、そこからの荷電移動型吸収に帰せられることを結論している。この準安定錯体は、昇温することによって完全に解離する。

本論文ではまた、液体窒素温度では非常に速やかにおこるところのエタノールから負イオンへのプロトン移行、ラジカルのエタノールからの水素原子引抜きが、 4°K では起り得ないことを、ESR測定により結論している。

論文審査の結果の要旨

分子による電子捕獲反応は、放射線作用の物理化学過程の中で最近もっとも注目をあつめている部分である。この反応は、気相では電子線散乱の実験などによる詳細な研究結果が発表されつつあるが、凝縮相では、気相でとはいじりしく異った結果が与えられることがあり、その理由については未だ定説が得られていない。

捕獲反応によって生じた負イオンは寿命が極めて短いことが多く、凝縮相では、近傍の分子と反応して安定化した後の生成物しか観測されていなくて、このことが、凝縮相での電子捕獲反応の機構を解明するための大きな障害になっていた。申請者は、系を液体ヘリウム温度でガンマ線照射を行う方法によって電子捕獲反応生成物を安定につかまえることに成功し、在来の方法では観測できなかった短寿命負イオンの電子状態を実験的に明らかにした。

本論文では、主としてエタノール溶液の系が用いられている。これを 4°K でガンマ線照射し、二次電子を捕獲して生じた溶質分子負イオンの吸収スペクトルおよび ESR スペクトルが測られている。対象分子としてはナフタリンおよびベンゼンのハロゲン誘導体がしらべられたが、その大多数は、本論文によって負イオンのスペクトルが初めて与えられたものである。

すなわち、ナフタリンのハロゲン誘導体、ベンゼンおよび弗化ベンゼンは、いずれも 4°K では安定な負イオンが観測された。これらは、メチル誘導体などの他種の誘導体の負イオン吸収スペクトルと比較し、また分子軌道計算の結果と対比して、負イオンであることを確認している。

弗化物以外のモノハロおよびジハロベンゼンでは、負イオンに帰せられるべき吸収スペクトルは観測されず、代りに、紫外域に2ヶの吸収帯が現れた。この2帯の間隔はいわゆるハロゲンダブレットのものに酷似しており、吸収帯のエネルギーは各ハロゲン負イオンのイオン化ポテンシアルに比例している。またハロゲン化アルキルではこの吸収帯は観測されない。申請者は、この吸収帯の温度変化、光ブリーチの性質などの測定をも行った結果、これはハロゲン負イオンとベンゼンあるいはフェニルラジカルとの錯体の荷電移動型吸収であると推論した。

本論文ではまた、 4°K での照射後、徐々に系の温度を上げていくにつれて、負イオンが溶媒分子と行う反応が詳しく追跡できることが示されている。

要するに主論文は、上記のハロゲン化物の短寿命負イオンスペクトルを初めて観測したこと、解離反応の中間状態の存在をたしかめたことが要点であるが、 4°K でのガンマ線照射によって短寿命中間種を測定するという方法論的開発を行った点で、この分野の今後の発展に資することが大きいと考えられる。

参考論文 2 は電子捕獲反応機構に関するものであるが、塩化ベンゼンの負イオンを示唆するスペクトルが観測された点で参考論文 5 とともに主論文の先駆をなすものである。他の参考論文は未溶媒和の捕捉電子の状態に関する研究であって、いろいろな系での捕捉中心の構造、捕捉の機構を明らかにした意義のある一連の研究である。主論文、参考論文を通じて、申請者が放射線物理化学の分野で優れた研究能力を持っていることが認められ、また、その知識も十分に豊かであることを認めることができる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。