



Title	電子衝撃による気体分子の励起と解離
Author(s)	藤田, 岩男
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31112
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【6】

氏名・(本籍)	ふじ 藤	た 田	いわ 岩	お 男
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	2869	号	
学位授与の日付	昭和48年6月15日			
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	電子衝撃による気体分子の励起と解離			
論文審査委員	(主査) 教授	桑田 敬治		
	(副査) 教授	加藤 俊二	教授	池田 重良
	教授	千原 秀昭		

論文内容の要旨

放射線化学の基礎過程を知る上で重要な、電子衝撃された気体分子の反応を、低い圧力下において可視および近紫外領域の発光を観測することにより研究した。

簡単な有機化合物のうち、メタンとメタノールを例にとると、その電子衝撃によって励起水素原子がもとの分子の超励起状態を通して生成することがわかる。超励起状態の性質を調べるため、部分的に重水素化したメタンとメタノールを70~200eVの電子で衝撃し、生成する水素原子のバルマー系列の発光における同位体効果を測定した。重水素置換メタン CH_3D と CHD_3 の電子衝撃による励起水素原子 H^* 、 D^* の生成に関する同位体効果は、 CD_4 、 CH_3OD 、 CD_3OH 、 CH_3ND_2 、 CD_3NH_2 からのそれよりも大きかった。これは同じ炭素原子に軽水素と重水素が結合し、メタンの対称性が低下するためであると考えられる。この結果は、超励起状態を通る分解反応が反発ポテンシャルをもった通常の励起状態を通る反応と類似の機構をもつとして説明される。

脂肪族有機化合物では、親分子からの発光は観測されなかった。これは励起エネルギーが高く、本実験での測定波長範囲の蛍光を出す励起準位が無いこと、分解または緩和が速やかに起こるためであろう。そこで親分子の発光から、分解を伴わない分子内過程を研究するため、ベンゼンとそのメチル置換体を対象に選んだ。

今の場合、電子衝撃による励起についての積分断面積が問題になるので、これを大きな分子について計算できる方法として、ガウス・ローブ関数による展開を採用し、ベンゼンの種々の励起状態への遷移断面積を求めた。振電効果を考慮しない計算で、 $^1\text{B}_{2u}(\text{S}_1) \leftarrow ^1\text{A}_{1g}(\text{S}_0)$ の遷移断面積は $^1\text{E}_{1u}(\text{S}_3) \leftarrow ^1\text{A}_{1g}(\text{S}_0)$ のその1/700~1/1000倍くらいであるが、振電効果を考慮することによって $\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0$ の断面積は4~5倍増加することがわかった。

種々のメチル置換ベンゼンの電子衝撃による最低1重項励起状態 (S_1) からの蛍光強度は、励起断

面積と蛍光量子収率の積に比例するはずである。この励起断面積のうち、メチル基の誘起効果による寄与は、ベンゼン自身の断面積より大きいと推定される。ところで、実測の発光強度は誘起効果による断面積の計算値と平行関係があることを見出した。これらが正確に比例しないのはベンゼン自身の断面積の寄与があることと、蛍光量子収率が分子によって異なるためであるとして説明される。

以上のことから、希薄気体の電子衝撃の実験は、発光測定法の高い感度と相俟って、放射線化学反応で重要な役割を果たす高い励起状態からの反応の研究に適していると結論できる。

論文の審査結果の要旨

気体分子と電子との衝突による高いエネルギー状態への分子の励起とこれからの反応は、放射線化学反応においてこのような過程が占める役割の重要性からみて、興味深い問題である。

藤田君は、ベンゼンの励起断面積を、Gaussian lobe 関数による展開を用いて Born 近似の範囲内で計算し、更にこれに対する振電相互作用の影響を検討した。又、ベンゼンの各種メチル置換体について最低一重項励起状態 (1S_1) への励起断面積の比較検討を行った。

次にこれらについて 1S_1 状態からの発光強度を測定し、この状態への励起断面積との間に平行関係がある事を見出した。この結果は、発光が励起断面積の非常に大きいと予想される高い励起状態 1S_3 を経て起るばかりではなく、 1S_1 状態への直接の励起を経て起る可能性の大きいことを示唆する。

メタンとメタノールの電子衝撃による分解において、生成する励起水素原子のパルマー系列の発光に対する同位体効果を測定し、この分解がイオン化ポテンシャルより高いエネルギー状態、いわゆる超励起状態を経て起ることを明らかにした。更にメタンの重水素置換体 CH_3D 、 CD_3H における同位体効果が、 CD_4 、 CH_4 の場合と比較して大きいことを見出し、その原因がこのような高いエネルギー状態において、分子内の原子の運動様式が分子の対称性によって異なるためであると説明した。

以上のように本論文は、電子衝撃による有機低分子化合物の励起と分解について興味ある実験的・理論的研究を含み、このような励起状態が大きな役割を占める放射線化学反応に関して有用な基礎的知見を加えることができた。よって理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。