

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | 励起しきい値付近の電子衝撃による励起分子 (NH, CO, CS <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> 及びNO) の生成   |
| Author(s)    | 福井, 清   |
| Citation     | 大阪大学, 1976, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/31604">https://hdl.handle.net/11094/31604</a>   |
| 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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。 |

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

|         |   |
|---------|---|
| 氏名・(本籍) | 福 井 清   |
| 学位の種類   | 理 学 博 士   |
| 学位記番号   | 第 3 6 6 9 号   |
| 学位授与の日付 | 昭和 51 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<br>学位規則第 5 条第 1 項該当  |
| 学位論文題目  | 励起しきい値付近の電子衝撃による励起分子 (NH, CO, CS <sub>2</sub> ,<br>NO <sub>2</sub> 及び NO) の生成 |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教授 桑田 敬治<br>(副査)<br>教授 加藤 俊二 教授 千原 秀昭 教授 池田 重良                        |

### 論 文 内 容 の 要 旨

本研究においては、低圧気体の低エネルギー（数eVから数十eV）の電子衝撃によって一次的に生成される分子の電子的励起状態及びその生成過程について研究がなされた。この論文は六章から構成されている。

第Ⅱ章では、本研究で製作された実験装置及び実験の概要が述べられ、さらにRPD法によって測定された衝撃電子のエネルギー幅の電流及び加速電圧に対する依存性が検討されている。第Ⅲ章では、次に示すいくつかの親分子から電子衝撃によって一次的に生成される励起NHラジカルの発光スペクトル $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$ 及び $c^1\Pi \rightarrow a^1\Delta$ が観測され、それらの励起しきい値とその付近の励起関数が測定されている。アジ化水素及びアンモニアからのNH ( $A^3\Pi$ ) とNH ( $c^1\Pi$ ) の生成、エチレンイミン、イソシアン酸、メチルアミン、及びヒドラジンからのNH ( $A^3\Pi$ ) の生成。このようにして、第一に、励起しきい値と生成熱から推定された断熱的しきい値との比較検討がなされる。第二に、各NHに関する励起関数の特徴から、NHの生成に関与する励起親分子のスピン状態が議論されている。第Ⅳ章では、可視部に広がるNO<sub>2</sub>の低い励起状態からの発光が観測され、その発光に関する励起関数が測定されている。この励起関数はしきい値 (2.0eV) の少し上でピークをもち少なくとも二つの励起状態 $^4A_2$ と $^2B_2$ がその発光に関与していることが示されている。さらに、高い圧では $^4A_2$ の著しい消光が観測されている。また、NO<sub>2</sub>からのNO ( $A^2\Sigma^+$ または $B^2\Pi$ , あるいは両者) の励起関数が測定されている。第Ⅴ章では、CS<sub>2</sub>の低速電子衝撃で観測される可視部の発光には、CS<sub>2</sub>の励起状態 $^3A_2$  (断熱しきい値3.2eV) の他に、最低の励起状態 $^3\Sigma_u^+$ が関与していることが示されている。さらに、その励起関数はしきい値付近で三つの共鳴ピークをもち、電子の交換を伴う励起の他に、一時的電子付着によ

る励起が重要であることが示されている。また、これらの共鳴状態について議論されている。第IV章では、COの低速電子衝撃においてCOの $b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi_r$ ,  $d^3\Delta_g \rightarrow a^3\Pi_r$ , 及び $B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$ 遷移に関する発光が観測されている。そのうち $b^3\Sigma^+$ に関する励起関数が測定され、そのしきい値(10.4eV)で鋭い共鳴ピークが、さらにその少上で弱い共鳴ピークが観測されている。これらの共鳴ピークは他の電子散乱実験の結果と合わせて議論されている。

以上、全章を通じて低速電子衝撃において特徴的な諸現象の主なものが議論されている。この研究の将来の一つの重要な発展は、光で直接励起できないような励起種(例えば、準安定分子)と他の分子との気相反応に関する研究への応用である。

### 論文の審査結果の要旨

電子と気体分子の衝突による分子の励起は、光励起とは異なる励起状態を含み、化学反応における重要な素過程の一つである。更に電子と分子の衝突による分子の励起と反応は、放射線化学反応、気相放電、高層大気並びに宇宙空間における発光現象に深い関連を持つ。

従来の研究はしかしながら、衝突による散乱電子の観測が主であり、標的分子の励起状態、又はその反応中に生ずる励起分子を直接観測した例は少い。福井君は、低圧気体に対し、特に励起の閾値前後のエネルギーをもつ低速電子を照射して励起分子からの発光スペクトル、発光の閾値と励起関数を測定することにより、電子交換を伴うスピン多重度の異なる状態間の励起、電子の共鳴付着を経るリドベルグ状態への励起など、種々の興味深い事実を見出した。同君はアンモニア、アジ化窒素を始めとする一連の化合物より励起NHラジカルが生成する過程を研究し、熱化学的データに基づく励起NHラジカル生成の閾値、励起関数の特長などを検討して、励起三重項状態を経由する過程が主として含まれ、極端紫外光における励起とは異なる特長を持つことを結論した。

更に二硫化炭素( $CS_2$ )、一酸化炭素(CO)について励起閾値付近における電子の共鳴付着(core excited resonance, 又はcore excited shape resonance)を経由する励起状態の $CS_2$ , 及びリドベルグ励起状態のCOの生成を見出し、閾値付近における電子衝撃による励起において、これらの過程が重要であることを示した。

以上のように福井君は、特に低エネルギー電子による分子の励起を行う事により分子の励起状態及びその励起過程に関して種々の新しい事実を見出し、電子との衝突による分子の励起に関し有用な基礎的知見を加える事ができた。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。