Osaka University Knowledge Archive

Title	イオンサイクロトロン共鳴法によるイオン－分子反応の研究
Author(s)	青柳, 勝行
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33016
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【14】

氏名・(本籍)	青柳勝行（あおやぎかつゆき）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 5436 号
学位授与の日付	昭和56年9月30日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**イオンサイクロトロン共鳴法によるイオン—分子反応の研究**
論文審査委員	(主査) 教授 桑田 敬治
	教授 音在清輝(神戸女子大) 教授 加藤 俊二 教授 林 晃一郎

論文内容の要旨

イオンサイクロトロン共鳴法によって，低圧気相におけるイオン—分子反応について実験・研究した。

イオン—分子反応の研究をおこなうためにイオンサイクロトロン共鳴スペクトロメーターを設計，試作した。このスペクトロメーターは大きく分類して，つぎの3部分より構成される。すなわち，電気信号検出系，超高真空系および電磁石である。

非反応性イオンおよび反応性イオンのサイクロトロン共鳴による高周波電場からのエネルギー吸収の線形およびスペクトル強度を表わす式を導出した。また，1次イオンの消滅の反応速度定数および非反応性2次イオンの生成の反応速度定数を理論的に導出した。この結果はAcetonitrileのイオン—分子反応の反応速度定数の測定によって検証された。

Isobuteneの放射線誘導重合反応の開始種である陽子付加分子イオン（$C_4H_9^+$）の生成過程をイオンサイクロトロン二重共鳴法によって研究した。$C_4H_9^+$生成には分子イオン以外にも $C_2H_4^+$, $C_3H_3^+$, $C_3H_5^+$等のフラグメントイオンが関与している事を示し，重合反応の開始機構を明らかにして，$C_4H_9^+$の強いスペクトルの起因を説明することができた。

Benzeneのマススペクトルの中に存在する安定なCyclopropenylカチオン（$C_3H_3^+$）の生成機構を研究した。BenzeneとBenzene-d_6の混合系で$C_3HD_2^+$の生成が観測された。二重共鳴スペクトルの定量的解析により，$C_3H_3^+$は$C_6H_7^+ + C_6H_6 \rightarrow [C_6H_7^+ - C_6H_6] \rightarrow C_3H_3^+$のイオン—分子反応によって生成され，中間複合体 $[C_6H_7^+ - C_6H_6]$ はσ型である事が明らかにされた。

二重共鳴実験のときに現われるイオン—分子反応のどんな反応イオンのピークにも相当しない擬似

ピークが，トラップ電場に重畳した高周波電場の漏洩により誘起される，磁束に平行方向へのイオンの振動によって発生することを示した擬似ピークの特性について考察し，擬似ピークの出現周波数を理論的に導出し，二重共鳴実験の結果の正しい解釈および擬似ピークの抑制方法を示した。

イオンサイクロトロン共鳴における共鳴周波数のシフトについて考察し，周波数シフトが共鳴検出器内の電場の不均一分布に起因することを示し，シフトの補正式を導出した。その結果を^{40}Arの原子量測定に応用した。実験結果より真の共鳴周波数を決定し，原子量をもとめた。計算結果より^{40}Arの原子量M＝39.970±0.001を得た。超電導磁石を用いるイオンサイクロトロン共鳴についても論じた。

論文の審査結果の要旨

気相中のイオンサイクロトロン共鳴は，気相反応におけるイオンの生成消失を追跡し気相反応の素過程を研究するために有用な手段として注目される。

青柳氏は，日本電子株式会社において高精度，高感度の気相イオンサイクロトン共鳴装置を試作すると共に，気相中のイオンによるサイクロトン共鳴の吸収強度と吸収線型に関する理論的研究を行ない，気相中のイオンの検出と定量の基礎を確立した。更に二重共鳴法がイオン間の転換を検討する上に非常に有用であることを示した。

その後，同氏は北大工学部において林晃一郎教授の指導の下に上記のイオンサイクロトン共鳴装置を使用して多数のイオン—分子反応についてその機構を詳細に検討した。

まず，アセトニトリルのイオン—分子反応を研究し，イオン—分子反応の速度定数を決定すると共にその反応機構を明らかにした。続いてイソブテンのイオン—分子反応を研究し，この結果に基づき，イソブテンの放射線重合の開始機構を検討し，陽子付加親イオンによって重合反応が開始されることを推定した。

同氏はまたイオンサイクロトン二重共鳴法を用いてベンゼンのイオン—分子反応の主生成イオンである$C_3H_3^+$が，ベンゼン分子とベンゼンイオンの反応により生成するσ型の二量体イオンを経由することを明らかにした。

このようなイオン—分子反応に関する知見は気相中の素反応論において重要であるのみならず気相放射線化学反応，有機物のマススペクトルの解釈における重要な基礎的知見としてもその有用性が評価されている。従って本論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。