

Title	Electron paramagnetic resonance study on supersonic beam of molecular oxygen
Author(s)	松本, 卓也
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37229
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【 2 】

氏名・(本籍)	まつ 松	もと 本	たく 卓	や 也
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	9261	号	
学位授与の日付	平成2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	Electron paramagnetic resonance study on supersonic beam of molecular oxygen (超音速酸素分子線の電子常磁性共鳴法による研究)			
論文審査委員	(主査) 教授	桑田 敬治		
	(副査) 教授	馬場 宏	教授	河合 七雄

論文内容の要旨

気相のフリーラジカルの電子常磁性共鳴(EPR)は、分子の回転準位への熱分布に起因する多数の吸収線を与えるので、従来から原子及び二原子分子が主な対象とされてきた。また、化学反応や衝突断面積など、動的過程の研究においては、線幅測定に基づく電子スピン緩和時間の検討がなされているにすぎず、各内部準位をよく分離して観測できるEPR法の特徴が十分には生かされていなかった。

そこで、超音速分子線の手法を気相のEPR測定に導入すれば、スペクトルの単純化と吸収強度の増大が予想され、さらに動的過程の研究への利用が期待される。

本研究においては、まず既存のEPR測定装置に適合する超音速分子線装置を製作し、 3×10^{18} molecules $\text{sr}^{-1} \text{s}^{-1}$ の強度と21mradの開き角を持つ超音速分子線を発生することが出来た。これらの特性は、分子線のEPR測定において十分なものであり、電磁石内の狭い空間における超音速分子線の発生及びそのEPR測定が可能であることを示した。また、磁場の均一度や安定性など、分子線のEPR測定における問題を解決し、本法の測定法を確立した。

次に、本装置を用いて酸素分子について測定を行ない、始めて分子線状態の分子のEPRスペクトルを得た。従来からのガスセルを用いた測定では、約120本の吸収線が観測されるが、本法では低い回転準位に属する5本の吸収線のみが観測された。また、基底回転準位に属する吸収線では、ガスセル法に比べ100倍以上の吸収強度が得られた。これらの結果から、低い回転状態への占有数の集中が効果的に起っており、本法が気相のEPR測定におけるスペクトルの単純化及び吸収強度の増大に有効であることを示した。さらに、各準位について詳細な測定を行った結果、回転及びスピン準位については、ほぼボルツマン分布則が適用できることがわかった。しかし、ゼーマン準位間の分布については、熱平衡状態には達していないこと、及び特異なM_J依存性をもつ分布であることがわかった。

このようなふるまいを示すゼーマン準位間の分布について、さらに検討を行なうために、他種気体との混合系について研究を行った。その結果、ヘリウムとの混合系が特に純酸素の場合と異なった結果を示した。この系について、ノズル内圧力、ノズルスキマー間距離及び酸素分圧を変化させて詳細な実験を行ったところ、特定の遷移が発光を示すことを見出した。この結果について、分子線は軸対称であること及び分子線の軸が磁場と垂直に交わることから、分子線の軸と垂直方向に酸素分子の全角運動量ベクトルが自己配列を起していると結論した。また、酸素分圧を変化させた時のゼーマン準位分布の変化の特徴から、この自己配列は回転及び回転・スピン遷移に伴うものではなく、純粋な再配向過程によるものであると結論した。

論文審査の結果の要旨

常磁性気体分子の電子常磁性共鳴(EPR)は、分子の電子状態と回転状態に関する詳細な情報を与え、分子動学的並びに反応動学的研究に有用な方法である。

松本君は、現在、分光学的測定及び交差分子線法による反応動学的研究に広く利用されている超音速分子線中の分子の内部状態を詳細に検討する目的で、EPR測定用の分子線発生装置を設計、試作し、酸素および他種気体との混合気体の超音速分子線についてEPR測定を行った。分子線の発生条件：気体溜の圧力、ノズルスキマー間距離、外部磁場の強度、混合気体中の酸素分圧が酸素分子の内部状態に与える効果を詳細に検討し、酸素分子の回転およびスピン・回転準位に関してボルツマン分布則は成立するが、ゼーマン準位への分布はボルツマン則に従わないことを見出した。

酸素をヘリウム中に稀釈すればこの傾向は一層顕著となり、一部の準位について逆転分布が見い出された。

同君は、測定結果を種々検討し、超音速分子線発生の際に酸素とヘリウム間の異方的な相互作用によって酸素分子の全角運動量ベクトルの配列が生じたと推定した。

松本君は、以上の様に分子線のEPRを始めて測定し、ゼーマン準位間の特異な分布など、種々の新しい知見を得ると共に、低い回転準位への集中によるEPRスペクトルの回転構造の単純化とこれに伴うEPR強度の著しい増大など、超音速分子線の有用性を明らかにしてEPR法の分子間衝突、気相化学反応の研究への利用に新しい道を開いた。

よって本論文は、理学博士の学位論文として十分に価値あるものと認める。