Osaka University Knowledge Archive

Title	Relaxation Mechanism of Free Radicals in Silica Glass as Studied by Pulsed-ESR Spectroscopy
Author(s)	水田, 幸男
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38392
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

【50】

氏　　名	水田幸男（みずたゆきお）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学位記番号	第　10567　号
学位授与年月日	平成5年3月15日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	**Relaxation Mechanism of Free Radicals in Silica Glass as Studied by Pulsed-ESR Spectroscopy** **（分光法によるシリカガラス中のフリーラジカルのスピン緩和機構に関する研究）**
論文審査委員	（主査） 教　授　桑田　敬治 （副査） 教　授　京極　好正　　教　授　金丸　文一

論文内容の要旨

ESR（電子スピン共鳴）法は，フリーラジカルや遷移金属中心の研究に幅広く用いられている。従来，ESR信号の観測に用いられてきた定常波（cw）法は，スペクトルを磁場方向にしか展開できないため，類似した常磁性種によるスペクトルの重なりや双極子相互作用による不均一な広がりが生じた場合それ以上の解析は不可能であった。一方，強力なパルス状マイクロ波照射のスピン系の応答を調べるパルスESR法は，スペクトルの多次元への展開を可能とし，cw法では得られない高い分解能を与えるため，構造解析や緩和機構の研究への応用が期待されている。

電子スピンの緩和時間は核スピンのそれに比べて桁違いに短いため，パルスESR法装置ではパルス照射後の不感時間の短縮が不可欠となる。また複数のパルスを照射した場合，様々な不要信号が生成し，目的とする信号の観測を妨げる。このような問題点を解消するため，本研究では照射するマイクロ波に対して，強度および位相変調を与えるためのマイクロ波回路の試作を行った。また，それらを動作させるためのパルス発生器の高速制御を行った。その結果不感時間の大幅な短縮と不要信号の除去を実現することができた。

次に，試作したパルスESR装置の感度を支配する因子をパルスNMRの理論を出発点として考察し，定式化した。様々な試作試料を用いて自由誘導減衰やスピンエコーのS／Nを比較した結果，上記の関係式を用いることで条件設定を行って実験的に得られる信号のS／N比を予測できることが確かめられた。

次に，天然および人工的に合成されるシリカガラスにγ線を照射した場合に生成する常磁性中心の緩和機構について調べた。天然砂のcw-ESR信号は，他成分の重なりを生じていたが，スピンエコー強度の磁場方向への展開により，信号成分が分離できた。人工シリカではE'中心が顕著に観測された。選択的または非選択的に励起パルスによるスピンエコーの測定によりスピン緩和機構を定量評価した結果，双極因子相互作用が主な緩和機構であることがわかった。cw法とパルス法で見積られたスピン濃度の比較から，E'中心は母体中に均一に分散していることがわかった。シリカガラスの粉砕によりE'中心は母体中に均一な分布を持つことから，粉砕に伴うE'中心の減少がアニール過程によることが確かめられた。

論文審査の結果の要旨

パルスESR法は，種々の優れた特徴をもち，定常的ESR法に代わって広範な利用が期待される。水田君は，パルスESR測定上の各種問題点を検討し，新しいパルス技術の利用によりこれを解決して高性能測定装置を試作した。さらに，本装置を使用して，シリカガラス中に γ 線照射によって生成するE中心のスピンエコーを観測しスピン緩和機構に関する新しい興味ある成果を得た。よって本研究論文は，博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。