

【 6 】

氏 名	小 澤 國 夫 <small>お ざわ くに お</small>
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 1 4 号
学位授与の日付	昭 和 35 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Pressure-induced Infrared Absorption Spectra of Polyatomic Molecules with a Center of Symmetry and Pressure Effect of Perturbing Gases on their Spectra (対称中心を有する多原子分子の高圧誘起赤外吸収スペクトルと摂動ガスの圧力効果) (主査)
論文調査委員	教 授 城 野 和 三 郎 教 授 後 藤 良 造 教 授 高 木 秀 夫

論 文 内 容 の 要 旨

高圧下の赤外吸収スペクトルは分子内の結合状態、分子間の相互作用等に関する多くの知識を与えることが予期される。従来この分野での研究は、2原子分子を用いた Welsh その他による二、三の例があるだけであって、化学反応の際によく高圧で取り扱われるアセチレン・エチレンその他炭化水素の高圧赤外吸収の研究はほとんど見当たらない。著者は高圧下の C_2H_2 , CO_2 , C_2H_4 およびそれらと H_2 , O_2 , A , N_2 の高圧ガス混合系の赤外吸収を測定して、これら多原子分子の赤外非活性振動が高圧下で誘起吸収を行なうことを見出し、その圧力依存性と摂動ガスの種類および圧力による影響を検討した。高圧下の光学的測定の困難の一つは、光学窓を有する耐圧容器の製作である。著者は光路の長さ 2.3cm, $200kg/cm^2$ の圧力に耐える NaCl または KBr の窓を有する吸収管を作り、波長領域 3μ から 20μ にわたる赤外吸収スペクトルを高圧下で測定することができた。

本論文の第1は C_2H_2 に関するもので、5個の基準振動のうち二つの赤外非活性帯がいずれも赤外活性の誘起吸収帯となって測定された。また吸収帯の強度変化は C_2H_2 の Amagat 単位密度の2乗に比例するという密度自乗法則がこの場合成り立つことを認めた。さらに一定分圧の C_2H_2 に N_2 , A あるいは H_2 を全圧 $120kg/cm^2$ まで添加して、その圧力効果を調べ、圧力が普通の赤外活性帯よりも圧力誘起帯に効果的であること、およびその効果が摂動ガスの分子分極率の順序 $N_2 > A > H_2$ と一致することを見出した。

第2は CO_2 に関するもので、 CO_2 の3個の基準振動のうち、赤外非活性な二つの帯が $20^\circ C$, $55kg/cm^2$ までの測定で、いずれも圧力誘起吸収帯となること、および両吸収帯の強度に密度自乗法則があてはまることを確かめた。次いで CO_2 を圧縮液化して、気体から液体への状態変化に伴う新しい誘起吸収帯を認め、これによって液体中でのクラスタの生成を推定した。

第3は C_2H_4 に関するもので、12個の基準振動中、4個が $70kg/cm^2$ までの加圧で誘起吸収帯となると、および吸収強度に密度自乗法則の成立することを見出した。さらに一定分圧の C_2H_4 に N_2 , A , O_2 あるいは H_2 など4種の気体をそれぞれ $140kg/cm^2$ まで混合して、圧力誘起吸収に対するこれら気体の圧力

効果を研究し、圧力は通常のラマン活性赤外非活性な圧力誘起吸収帯に対してより効果的であって、その効果の順序は C_2H_2 の場合と同様、摂動ガスの分子分極率の順と一致することを認めた。また圧力誘起吸収には、加圧下の分子衝突の過程において、摂動ガスの四極子能率よりも分子分極率の寄与が大きいことを明らかにした。一方 $C_2H_4-O_2$ 混合ガス系のスペクトルは他の系と比較して異常がみられたが、これを O_2 のラマン帯が圧力誘起吸収帯となって C_2H_4 の誘起帯と重畳しているためと解釈した。

かくて著者は混合ガス系の誘起吸収に対して、二体近似で

$$\int \epsilon_m(r) dr = k_A \rho_A^2 + k_m \rho_A \rho_r$$

(ただし ρ_A, ρ_r は吸収ガスおよび摂動ガスの Amagat 密度, k_A, k_m はそれぞれ同種および異種分子衝突の吸収係数) が成立するとして、実験結果から、各種混合ガス系の k_A および k_m を算出して、摂動ガスの圧力効果を定量化し、 k_m の値と摂動ガスの分子分極率の間の相関関係を明らかにした。

最後に著者は赤外吸収スペクトルに対する圧力誘起効果は、二体衝突対の相互作用が原因している三つの効果、すなわち (I) overlap force の効果、(II) 周囲分子の四極子能率による吸収分子の分極効果、(III) 吸収分子の四極子能率が周囲分子を分極する効果にもとづくと考え、圧力誘起吸収の理論的根拠を与えた。

論文審査の結果の要旨

主論文では、 C_2H_2, CO_2 および C_2H_4 なる対称中心を有する多原子分子の、本来赤外非活性な振動が、高圧において誘起吸収帯となることを認め、その吸収強度に密度自乗法則があてはまることを明らかにした。またこれらの気体に N_2, A, H_2, O_2 等の高圧ガスを添加して、その赤外吸収に対する効果を調べ、これら摂動ガスの効果が、それらの分子分極率と一致することがわかった。これらの実験結果から圧力誘起吸収の機構を考察して、二体衝突の際の衝突対の相互作用が原因であるとの結論を得た。この分野の研究は、従来ほとんどなく、詳細なる研究は實際上これがはじめてである。

参考論文その 1 はアルカリハライド結晶の γ 線照射によって生ずる効果を赤外吸収スペクトルで研究したもの、その 2 はアルカリハライド結晶の格子不整におよぼす圧力効果を誘電率の圧力依存性その他の方法を用いて研究したものであり、その 3 は種々の単結晶製造法の研究である。

参考論文 4 ないし 8 はすべて主論文と関連のある高圧赤外誘起吸収スペクトルの研究である。

以上、主論文および参考論文を通じて、小沢国夫は高圧における光学的測定という至難な研究をよく遂行し、それら実験結果を理論的に考察を加えたのであって、すぐれた研究能力と理論に対する深い理解を有することが、これによって察知できる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。

[主論文公表誌]

The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol. 29 (1959), No. 1

[参考論文]

1. Effects of Radiation on Alkali Halide Crystals

(アルカリハライド結晶に対する放射線効果)

- 公表誌 Bulletin Institute Chemical Research, Kyoto University, Vol. 37 (1959), No. 5—6.
2. The Effect of Pressure on the Defects in Alkali Halide Crystals
(アルカリハライド結晶内の格子欠陥に対する圧力効果)
(箕村 茂ほか2名と共著)
公表誌 The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol. 28 (1959), No. 2
 3. 熔融体より鉱物(無機物単結晶)の生成
(帰山 亮ほか1名と共著)
公表誌 工業化学雑誌 第59巻(昭.31)第11号
 4. Induced Infrared Absorption in Gaseous Acetylene at Pressure
(加圧アセチレンガスの誘起赤外吸収)
(帰山 亮ほか1名と共著)
公表誌 Proceedings of the Japan Academy, Vol. 30 (1954), No. 8
 5. Temperature Effect on Induced Infrared Absorption in Gaseous Acetylene at Pressure
(加圧アセチレンガスの誘起赤外吸収に対する温度効果)
公表誌 The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol. 27 (1957), No. 1
 6. Infrared Absorption in Gaseous Ammonia at Pressure
(加圧アンモニアガスの赤外吸収)
(帰山 亮ほか1名と共著)
公表誌 The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol. 24 (1955), No. 2
 7. Measurement of Infrared Absorption Intensity for Stretching Vibration of Carbon Disulfide Molecule
(二硫化炭素分子の伸縮振動に対する赤外吸収強度の測定)
(帰山 亮と共著)
公表誌 The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol. 25 (1955), No. 1
 8. Measurement of Infrared Intensities in Tetrafluoroethylene
(四弗化エチレンの赤外強度の測定)
(帰山 亮と共著)
公表誌 The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol. 25 (1956), No. 2