

氏 名	河 野 博 之 かわ の ひろ ゆき
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 397 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 7 月 24 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	熱イオン放射に対する共存元素の抑制作用とその機構の研究

(主 査)
論文調査委員 教 授 小寺熊三郎 教 授 水 渡 英 二 教 授 大 杉 治 郎

論 文 内 容 の 要 旨

高温に加熱した金属フィラメントの表面にハロゲン化アルカリの蒸気が入射すると、中性分子のままで再蒸発するものの他に、一部はアルカリ陽イオンまたはハロゲン陰イオンとなって蒸発する。この現象は表面電離または熱イオン放射として古くから知られており、イオン化効率は当該原子のイオン化電圧（または電子親和力）、フィラメントの温度と仕事関数、試料の化学組成などいろいろの条件によって変化するが、さらに異種元素の共存によっても影響を受ける。例えば、カリウム塩とナトリウム塩の混合物をフィラメントに塗布して加熱すると、最初は主として K^+ が放射され、それがある程度以下に減少した後でなければ Na^+ はほとんど放射されない。このようにある元素のイオン放射が他の元素の存在によって影響される現象も既に古くから知られており、二三の研究もあるが、これを組織的に研究してその原因を明らかにした例は未だない。本研究はこの点に着目して新らしい考案を施した質量分析計を用いてその機構を明らかにしたものである。

主論文 2 では陽イオン放射について取上げている。純粋なアルカリヨウ化物 (M_I , 単独系) およびその混合物 ($M_L I - M_H I$, モル比 1:1 の共存系) の一定量を白金フィラメントに塗布した後、質量分析計中で一定温度で加熱し、アルカリイオンの放射量と中性分子の蒸発量の経時変化を同時に追求した。その結果、(1) 単独系では各イオン M^+ の放射パターンは同じである。(2) 共存系では原子番号の小さいアルカリ元素 M_L のイオン放射パターンが単独系 ($M_L I$) の場合と著しく変化し、 M_L^+ の放射量が減少する。(3) 原子番号の大きいアルカリ元素 M_H のイオン放射パターンは単独系 ($M_H I$) の場合と異ならず、共存によって M_L^+ の放射量が減少すると、それに伴って M_L の中性蒸発量が増加する。(5) すなわち、共存元素の影響は原子番号の小さい M_L にだけ現われ、 M_L^+ の放射を抑制してイオン化率を低下させる。(6) この作用の及ぶ方向について、 $Cs \rightarrow Rb \rightarrow K \rightarrow Na \rightarrow Li$ の抑制系列が存在することを初めて明らかにした。

以上の結果に基づいて抑制作用の機構を検討した結果、従来提唱されていた「電荷転移反応」や「仕事関数の変化」と言う考え方では説明できないことを明らかにし、「再結合反応」のモデルを提出した。す

なわち、 M_HI が共存することによってフィラメントの表面で M_L^+ と I^- との再結合反応が促進されるため、 M_L は M_LI として蒸発し、 M_L^+ の放射が抑制されるとした。このモデルは反応エネルギーの観点からも合理的である。

抑制作用が再結合反応によるものとすれば熱陰イオン放射についても当然起り得るはずである。この観点から主論文 1 ではハロゲン化セシウム（単独系および共存系）のニオブ線表面からの熱陰イオン放射を主論文 2 におけると同様の方法で研究した。その結果、(1) 熱イオン放射にも抑制作用が起ること、(2) 抑制系列は $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$ の順序であることを明らかにし、(3) 熱電子放射のパターンを解析することによって抑制作用が仕事関数の変化には無関係であることを明らかにし、(4) 陰イオン放射の場合にも「再結合反応」のモデルが成立することを実証した。

参考論文はスパークイオン源質量分析器による元素の定量分析に関するもの、新しい質量分析計の試作および金属表面よりの熱イオン放射に関するものであって、本研究の前駆をなすものである。

論文審査の結果の要旨

熱した金属表面にハロゲン化アルカリが存在するか、あるいはその蒸気が入射するとき、その一部はアルカリ陽イオンまたはハロゲン陰イオンとして放射し、一部は中性のまま蒸発することは古くから知られていた。そのイオン化効率はアルカリまたはハロゲンのイオン化電圧または電子親和力と金属の仕事関数との関係から説明されている。さらに 2 種類のアルカリ元素が共存するときには、イオン化効率に影響が現われることも知られていたが、この原因に関しては未だ明らかになっていない。

申請者はこの点を明らかにする目的をもって、熱フィラメントから放出されるイオンと中性原子の経時変化を同時に測定できる質量分析計を製作して実験を行なった。主論文 2 では先ずアルカリ陽イオン放射に対する共存アルカリの影響を解明するため、純粋なアルカリヨウ化物 MI （単独系）と混合物 M_LI-M_HI （共存系）を白金フィラメントに塗布して実験を行なった。その結果、(1) 単独系では各アルカリイオン M^+ の放射パターン（経時変化）は同じである。(2) 共存系では原子番号の大きいアルカリ元素 M_H のイオン放射パターンや放射量は M_HI 単独系の場合と同じであって共存する M_LI の影響は受けない。しかし、(3) 原子番号の小さいアルカリ元素 M_L のイオン放射パターンは M_LI 単独系と著しく異なり、また、 M_L^+ の放射量も減少する。(4) M_HI の共存によって M_L^+ が減少すると、それに伴って M_L の中性蒸発量が増加する。(5) すなわち、熱陽イオン放射に対する共存元素の影響は原子番号の小さい M_L だけに現われ、 M_H の存在は M_L^+ の放射を抑制してイオン化効率を低下させる。(6) この抑制作用には $[Cs \rightarrow Rb \rightarrow K \rightarrow Na \rightarrow Li]$ の順序の抑制系列が存在することを初めて明らかにした。

以上の実験結果より、抑制作用は従来考えられていた「電荷転移反応」やフィラメント表面の「仕事関数変化」では説明できないことを示し、「再結合反応」のモデルを提案した。すなわち、 M_HI が共存することによって表面上で M_L^+ と I^- との再結合反応が促進するために M_L^+ の放射が減少し、 M_LI としての蒸発量が増加するものとした。これによって初めて抑制現象に的確な解釈が与えられた。従来はこの現象の原因を主として金属表面とハロゲン化アルカリとの相互作用に求めていたのに対して、本研究では金属表面を単に熔融塩の支持体と考え、原因を熔融塩中での平衡移動に求めた点に成功の原因があるので

あって、高く評価することができる。

この再結合反応説によれば、抑制作用は熱陰イオン放射に対しても当然起るべきである。この点を検討するため主論文1ではハロゲン化セシウム（単独系または共存系）をニオブ線に塗布したものをを用いて陽イオン放射におけると同様の実験を行なった。その結果、(1) 熱陰イオン放射の場合にも抑制作用が起り、(2) 抑制系列は $[F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I]$ の順序であることを実証するとともに、(3) 再結合モデルによって実験結果が説明できることを明らかにした。

以上本研究は熱陽イオンおよび陰イオン放射の現象を詳細に解明すると共に、2塩の共存における抑制効果の機構を独創的な再結合反応のモデルによって初めて説明し得た点、高く評価することができる。

また、参考論文はいずれも主論文の前駆的な研究として質量分析計による固体分析および熱イオン放射の基礎に対する寄与が認められる。主論文、参考論文を通じて申請者はこの研究分野において豊富な知識と優れた研究能力を持つことが認められる。

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。