

氏 名	永 井 士 郎 なが い し ろう
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 436 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 5 月 23 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	ESR Study of γ-Irradiated Ammonia—Silica Gel System (γ 線照射したアンモニア—シリカゲル系の ESR)
論文調査委員	(主 査) 教 授 大 西 俊 一 教 授 波 多 野 博 行 教 授 丸 山 和 博

論 文 内 容 の 要 旨

申請者の研究は、参考論文および主論文を通じ、一貫して、放射線照射により生成する吸着ラジカルの ESR による研究である。その結果、照射により生成する不安定化学種もシリカゲル上に安定に捕捉され、その構造、電子状態などが詳細に研究されること、シリカゲルは単なるラジカル安定化作用のみでなく、シリカゲルからの電荷移動などによるラジカル生成にも寄与すること、吸着ラジカルの特異な運動状態や反応が解析されることなどを明らかにした。

主論文は吸着ラジカルの運動に関するもので、シリカゲル上に吸着した NH_2 ラジカルの ESR スペクトルの線巾異常を観測し、理論的解析を行なっている。シリカゲルにアンモニアを単分子層に至らない量だけ吸着させ、放射線照射を行なうと、 -90°C 以下では 5 本線、 -90°C 以上では 9 本線のスペクトルが観測される。このスペクトルが NH_2 ラジカルによることを、窒素あるいは水素を重原子置換した試料との比較から確かめている。5 本線スペクトルの中央の 3 本線の線巾はそれぞれ異なり、低磁場側の吸収線の巾がもっとも狭い。この線巾異常性を解析するために、Freed, Fraenkel らの理論を用いている。この理論によると、線巾 $T_2^{-1}(M_H)$ は

$$T_2^{-1}(M_H) = A + BM_H + CM_H^2$$

とあらわされる。 M_H は 2 個のプロトンによる核スピン角運動量の成分であり、 A, B, C はパラメーターである。3 本線における $M_H = -1$ と $M_H = +1$ の相対的な線巾は B の符号に依存し、 $B > 0$ の場合には $T_2^{-1}(-1) < T_2^{-1}(+1)$ となって実測と一致し、 $B < 0$ であれば逆になる。 NH_2 ラジカルの異方性 g テンソルおよび異方性超微細結合 テンソルのデータを用いて B を計算すると、等方性回転の場合には $B < 0$ になり、実測スペクトルと合わない。そこで、このラジカルの回転テンソルの主軸を、 $\angle\text{HNH}$ の 2 等分線方向を x 軸 (主値 R_1) に、分子面に垂直方向を z 軸 (主値 R_3) に、両者に垂直な軸を y 軸 (主値 R_2) にとり、ラジカルが異方性回転をしているとして B を計算した。その結果、 $R_3 > R_1, R_2$ の場合にのみ $B > 0$ になり得ることが明らかにされた。軸対称 ($R_1 = R_2$) の場合には、 $R_3 > 2R_1$ が必要で

ある。したがって、このラジカルは分子面に垂直な軸まわりに回転していることが結論される。 -90°C 以上では等方性回転を行ない、9本線スペクトルを与えるようになる。

論文審査の結果の要旨

主論文において明らかにされた吸着ラジカルの異方性回転、および一連の参考論文において明らかにされた吸着ラジカルの生成、反応、運動などに関する知見は、吸着系の放射線化学のみならず、吸着現象、不均一化学反応の研究に対しても著しい貢献をなすものである。

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。