

氏 名	楠 くすのき	勲 いさお
学位の種類	理 学 博 士	
学位記番号	論 理 博 第 376 号	
学位授与の日付	昭 和 47 年 1 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	Measurements of Absolute Collision Cross Sections for Potassium-Rare Gas Systems by Means of Molecular Beams (分子線によるカリウム—希ガス系の全衝突断面積の絶対値測定)	
論文調査委員	(主 査) 教授 小寺熊三郎 教授 水渡英二 教授 大杉治郎 教授 山本常信	

論 文 内 容 の 要 旨

分子間ポテンシャルの決定には古くからビリアル係数法、粘性法、拡散法、熱伝導法などが行なわれているが、分子線散乱法が最も優れており、近年盛んに行なわれるに至った。ことに K-Ar 系はその標準と見做されて中心的にとりあげられているが、多くの問題点が残っており、方法論的に確立されたとはいえない。

申請論文はカリウム分子線と希ガスとの系をとりあげ、問題点を一つ一つ検討してその解決をはかり、全断面積の絶対値を測定し、ファンデルワールス定数 C を求め、さらに Lennard-Jones 型の分子間ポテンシャルを仮定してそのパラメーターを決定したものである。

分子線による衝突断面積 Q は次式によって求められる。

$$I = I_0 \exp(-nQL)$$

ここに I_0 , I は分子線の散乱前後の強度, n は標的気体の密度, L は散乱領域の長さである。本論文では従来の測定の問題点として, (1)標的気体の熱運動の効果, (2)気体密度の測定法に含まれる問題点, (3)実効散乱領域の決定, (4)小角散乱に対する分解能の影響, をあげている。(1)については1962年に Berkling らが Q の速度依存性を考慮した補正を行なったが, これと同じ考えに立ち, さらに広汎な実験条件に対する補正値を計算して用いている。(2)は散乱気体の圧の測定に用いる電離真空計の較正に関するもので, 標準 McLeod 真空計の水銀蒸気除去用の冷却トラップにおけるポンプ効果による誤差である。この誤差を McLeod 真空計のバルブの下をトラップと同じ温度に冷却することによって避けている。(3)については散乱室の長さを可変にすることにより, 分子線の出入口よりの散乱気体の流出による効果を消去する工夫をした。(4)の小角散乱の問題は, 従来, 極めて細い分子線と検出器とを使う限り無視できると考えられてきたが, 1964年 Kusch はリボン状の分子線と長い検出器とを使用する場合にはかなりの大きさの補正を要することを指摘し, 1966年 Busch がその補正の近似式を導いた。本論文ではこれを更に詳しく検討し, 補正の一般式を与えている。

主論文1では、マックスウェル速度分布を持ったK分子線を用い、標的気体としてHe, Ne, Ar, KrおよびXeを用い、Ar, Kr, Xeに対してはQから求めたファンデルワールス定数がDalgarno-Kingstonの理論値にかなりよく一致するが、He, Neでは異常に小さい値になることを認めている。

主論文2ではK分子線を速度選択し、Qの速度依存性から引力ポテンシャル $V=-C/r^s$ のsを求め、Ar, Kr, Xeでは $s=6$ となり、ファンデルワールス引力であることが確かめられたが、Neでは $s=4$ 、Heではsが5, 6, 7の何れとも決定できないことを見出した。このことは、これらの系では相対速度が大きく引力項が小さいため、散乱が引力項だけで近似できないためと解釈し、主論文1のHeとNeにおけるCの異常値も同じ原因によるものとしている。さらにAr, Kr, Xeの系ではGlory効果が観測され、Lennard-Jones (n, 6)ポテンシャルを仮定して、そのパラメーター ϵ (ポテンシャル井戸の深さ)と r_m (平衡核間距離)とを決定した。

参考論文は分子線の実験法に関するものと金属酸化物の熱分解に関するものとに大別できる。前者は分子線の速度選択器の試作ならびに強度測定法に関するものである。その中、タングステンよりの熱陽イオン放射に関するものは、低圧のハロゲの中でタングステンを熱した際、タングステンオキシハライドを生じて表面が侵されるため、不純物による陽イオン放射が著しく増すことを見出し、アルカリ分子線の表面イオン化による強度測定の問題点の一つを解明している。後者の熱分解に関しては、種々の金属酸化物を真空中で熱したとき、微量の不純物炭素によって還元されてCOやCO₂が発生することを見出している。従来は、この還元が熱分解による酸素の放出によると誤認されていたことを指摘している。

論文審査の結果の要旨

分子間ポテンシャルは分子線の標的気体による散乱の測定によって、最も信頼性よく精度よく決定できると考えられる。したがって、近年この研究が盛んに行なわれるようになったが、未だ方法論的に多くの問題点があり、必ずしも信頼性の高い結果が得られているとはいえない。申請論文はその問題点を一つ一つ明らかにし、適切な対策をたててカリウムと希ガスの系に対して全衝突断面積の絶対値を測定し、その速度依存性よりファンデルワールス定数Cを決定するとともに、分子間ポテンシャル井戸の深さ ϵ 、その位置 r_m を求めたものである。

申請者はKの分子線をHe, Ne, Ar, Kr, およびXeによって散乱させ、K分子線の減衰より全断面積を求めている。その際の問題点として、(1)標的気体の熱運動の効果、(2)気体密度の測定法の問題点、(3)実効散乱領域の決定、(4)小角散乱に対する分解能の影響をあげている。その内、(1)に対しては全断面積の相対速度依存性を考慮したBerklingらの方法を用いているが、さらに広い条件の下で計算を行ない、適用範囲を広げている。(2)に対しては、圧力較正の標準に使うMcLeod真空計の水銀蒸気の流れによる誤差を除く手段をとっている。(3)は散乱領域の長さを変化できる散乱室をつくり、分子線の出入口よりの標的気体の流出による誤差を消去して実効散乱領域を定め、従来の計算による補正が必ずしも正確でなかったことを示している。(4)については、リボン状の分子線の場合に、従来予想されなかった大きな補正を要することをKusch (1964) が指摘して以来問題になっている点であって、Busch (1966) の与えた補正式を再検討し、更に一般的な補正式を提示している。(3)と(4)とは申請者の最も重点をおいた所で、従来最も

問題とされていた点を改善したものといえる。

主論文1ではマックスウェル速度分布を持つK分子線を He, Ne, Ar, Kr, および Xe で散乱せしめ、その全衝突断面積を求め、Ar, Kr, Xe に対しては Dalgarno-Kingston の理論値に近いファンデルワールス定数Cを得ている。それに対して He と Ne では異常になることを見出している。

主論文2では速度選択したK分子線を用いて測定を一層精密化すると共に、全衝突断面積の速度依存性を測定している。その結果、Ar, Kr, Xe では引力ポテンシャル $V = -C/r^s$ の s が6となり、散乱に主として作用する力はファンデルワールスの引力であることを示し、その定数Cとして Dalgarno-Davison の理論値とよく一致する値を得ている。Ne に対しては $s=4$ となり、He に対しては s が 5, 6, 7 何れとも判別できない結果を得、これらの系では相対速度が大きい上ポテンシャル井戸が浅いため、斥力項の寄与が大きくなるためとして説明し、主論文1における He と Ne のCの異常値も同様に解釈している。従来 He と Ne についての異常性については明確な説明がなされていなかったが、その点を始めて明らかにしたものである。

さらに Kr と Xe については全衝突断面積の速度依存性に Glory 効果を見出し、それより Lennard-Jones ($n-6$) ポテンシャルを仮定して ϵ と r_m とを決定している。

参考論文は分子線技術に関するものと金属酸化物の熱分解に関するものとに大別される。前者の中、タングステンよりの不純物による熱陽イオン放射がハロゲン中で激増する事実を、タングステン オキシハライドの生成による表面の侵食によることも明らかにしている。従来はハライドの生成のみが考えられており、オキシハライドの存在を確認したことはハロゲンランプの研究者から高く評価されている。後者では金属酸化物を真空中で熱した際のいわゆる真空還元が、熱分解による酸素の放出ではなく、微量不純物炭素による還元であることを明らかにした点高く評価される。また、従来の分解圧の測定値が熱力学による計算値に比して過大にでる問題をも解決している。

以上述べたように申請者は主論文および分子線技術に関連した参考論文において、分子線の散乱による全衝突断面積測定の方法論を完成して優れた測定結果を得、この分野の研究に大きな寄与をなした。また、金属酸化物の熱分解に関する参考論文は、主論文と全く異なった分野であるにかかわらず、従来の定説をくつがえす画期的な結果を得ている。したがって申請者は広い知識と十分な研究能力を持つものと認められる。

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。