

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理学 )	氏名	加藤 史明
論文題目	熱脱離法と赤外反射吸収分光法による氷薄膜の昇華とプロトン移動に関する研究		
(論文内容の要旨)			
<p>我々の身の回りに遍在する氷のような水素結合性固体は、水素原子の軽さ故にその零点振動やトンネル効果といった核の量子効果が無視できず、顕著な同位体効果を示す。氷を含む水分子凝集体では、系の重水素置換が「水素結合を伸ばし強める」という特異な同位体効果を示すが、その起源は未だ解明されていない。</p> <p>また氷の表面は、地球内外の様々な自然現象において重要な役割を担う事が知られている。特に氷表面のプロトンは、氷表面における不均一化学反応に直接関係する重要な化学種である。表面の水分子は結合相手を失い三配位となるため、この構造の違いがプロトンの振る舞いに影響することは容易に想像されるが、氷表面と氷内部のプロトンダイナミクスを実験観測した例はなく、氷表面におけるプロトンダイナミクスの分子論的な理解はいまだに得られていない。</p> <p>以上の背景から、本論文は、最も単純な分子性固体の一つである氷を研究対象とし、氷の昇華に寄与する核の量子効果、および結晶氷表面と内部でのプロトン交換ダイナミクスの違いを解明することを目的とした。以下に各章の内容を総括する。</p> <p>第一章では、まず氷について古くから認識されている、水素原子の核の量子効果に起因する同位体効果について議論した。多くの水素結合系において観測されてきた、「水素結合を伸ばし弱める重水素置換効果」に対して、氷を含む水分子凝集体では「水素結合を伸ばし強める重水素置換効果」が認識されてきた背景を紹介し、水分子凝集体が示す同位体効果の特異性について述べた。続いて、氷表面におけるプロトンの挙動が、氷の電荷輸送、雷雲の帯電、極域成層圏や星間空間における不均一化学反応に直接関係することを述べたのち、結晶氷の内部と表面での環境の違いがプロトン交換挙動に与える効果について、先行研究の知見を述べた。これらの背景のもと、本研究で用いた超高真空下のPt(111)基板上に成長させた氷薄膜モデル系の特徴を述べた。</p> <p>第二章では、結晶氷Ihの構造とその表面物性について、これまでの知見を述べた。加えて、水分子凝集体の示す同位体効果と水素結合系に一般的な幾何学的同位体効果との間に見かけの矛盾が存在する点を指摘し、水分子凝集体の示す同位体効果の水素結合系としての特異性について詳述した。続いて、氷における基本的な輸送現象である自己拡散とプロトン移動について、関連する先行研究の知見を整理し、プロトン活性についての未解明な問題点について議論した。</p> <p>第三章では、本研究で用いた測定手法の原理等について述べた。まず、低速電子線回折法、四重極型質量分析の計測原理について説明し、その後本研究で主として用いる熱脱離法と赤外反射吸収分光法について詳述した。加えて、熱脱離法に関して、脱離流束の数式的な取り扱い、及び数値解析に用いた手法について述べた。</p> <p>第四章では、本研究で用いた超高真空装置について詳述し、Pt(111)表面の清浄化、水蒸気源の調製方法について述べた。その後、第五章以降の実験に先立つ予備実</p>			

(続紙 2 )

験として、水分子吸着量の較正、同位体積層結晶氷作製条件、変角振動領域のIRASスペクトルの成分分割に基づく氷試料の同位体組成評価方法について、詳述した。

第五章では $H_2O$ 、 $HD_2O$ 、 $D_2O$ を混合した氷の昇華に着目し、これを昇温脱離法で精査した結果を述べた。同位体混合氷を対象とすることで、 $H_2O$ 氷と $D_2O$ 氷の昇華の単純比較だけでは不可能であった、昇華エネルギーに対する二種の同位体効果（脱離種同位体効果、同位体環境効果）の分離観測が可能となった。系統的にH/D混合比を変化させた同位体混合氷の昇温脱離信号を解析した結果、脱離分子の重水素化は脱離の活性化エネルギーを増大させるのに対し、脱離分子の周囲分子を重水素化する事は逆に脱離の活性化エネルギーを減少させることが明らかとなった。これは、 $H_2O$ 氷に比べ $D_2O$ 氷の方が数kJ/mol高い脱離の活性化エネルギーを示すという古くから知られた事実の裏に、これら二種の同位体効果の競合が潜んでいたことを示唆している。加えて、遷移状態理論とLippincott-Schroederモデルに基づき、昇華熱の脱離種依存性は「脱離分子の束縛回転振動のゼロ点エネルギー」、昇華熱の同位体環境依存性は「分子内伸縮と分子間並進の間の非調和結合に関する核の量子効果」に起因する事を明らかにした。水分子凝集体が特異的に示す同位体効果の起源が、水分子の回転運動の量子力学的効果にあると結論した。

第六章では、等量積層の同位体積層結晶氷 $D_2O/H_2O/Pt(111)$ を作製し、同試料に対する表面敏感な熱脱離法とバルク敏感な赤外反射吸収分光法の同時測定に基づいて、同一の結晶氷薄膜の表面と内部におけるH/D交換反応を同時観測した結果を述べた。実験で得られた氷表面と氷内部のプロトン活性の大きな差異を、H/D交換・自己拡散・脱離過程の全てを組み込んだ速度論モデルに基づき解析した。その結果、160 K以下の氷最表面層におけるH/D交換速度定数が氷内部層に比べ3桁以上高いと結論された。この事実は、氷表面のプロトン移動度に関する先行研究の結果を踏まえると、自己プロトリシス過程自体が氷表面で促進され、氷表面においてバルクよりもはるかに高い高濃度のプロトンが存在していることを意味する。結晶氷の表面と内部の間にはプロトンの移動度だけでなくその濃度にも非常に大きな差異があるという結果は、極域成層圏や星間空間におけるプロトンの関わる氷表面化学反応を理解する上で重要な知見である。

第七章では、最後に本論文の総括を行った。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、自然界に普遍的に存在する氷の物性、特にその表面が大きく関わる2つの現象、昇華およびプロトン交換についての実験研究をまとめたものである。超高真空下で作製した氷薄膜に対して、熱脱離法および赤外振動分光という古くから知られている分析手法を用いて、「氷表面からの昇華現象における水素同位体置換

効果」および、「氷表面におけるプロトン活性の増大」という本質的に新しい知見を得たことは特筆に値する。前者については、昇華熱の同位体効果について、脱離種依存性および同位体環境依存性という2つの効果が共存することを初めて見出し、脱離種依存性は「脱離分子の束縛回転振動のゼロ点エネルギー」に、環境依存性は「プロトン原子核の量子効果」に起因することを明らかにした。後者については、同位体混合氷における水素-重水素交換反応速度を、氷表面と内部で分離して計測する手法を開拓し、氷表面においてプロトン交換反応がバルクに比して著しく促進されることを見出した。これにより、氷表面において高い自己プロトリスが起きていることを提唱した。これらの知見は、氷の電荷輸送、雷雲の帯電、極域成層圏や星間空間における不均一化学反応等の氷に関わる様々な自然現象の微視的理解に寄与する、重要な基礎的知見である。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年3月12日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日：                    年                    月                    日以降