

氏 名	やぶ した あき ひろ 藪 下 彰 啓
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2238 号
学位授与の日付	平成 15 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科分子工学専攻
学位論文題目	Ultraviolet Photodissociation Dynamics of Small Molecules Adsorbed on Water Ice Surface (氷表面上に吸着した簡単な分子の紫外光分解)
論文調査委員	(主 査) 教授 川崎昌博 教授 横尾俊信 教授 中辻 博

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は氷表面とその上に吸着分子した簡単な分子の相互作用，化学反応，および氷表面上に吸着した簡単な分子の紫外光分解反応について論じられており，全 8 章から構成されている。本研究は基礎科学的な研究としてのみならず，オゾンホール生成原因と関連の深い氷表面上での不均一大気化学反応研究や，宇宙空間での氷への紫外光照射による有機物生成反応と関連する化学反応研究とも関係している。以下に各章の内容について述べる。

第 1 章では本研究の目的である氷表面と吸着分子の相互作用，ならびにその相互作用が光分解反応に及ぼす影響について研究することの意義について，大気化学や宇宙における反応化学と関連して述べられている。

第 2 章では本論文の研究に用いられた実験方法とその装置について詳しく述べられている。本実験で用いられた装置は大きく分けて 2 つあり，共鳴多光子イオン化—飛行時間型質量分析法と赤外反射吸収分光法である。両装置に関して，実際に用いた光源，光学部品，検出部品，測定条件について述べられている。また検出法として共鳴多光子イオン化法を用いている理由は，光分解によって生成したフラグメントの最終的な並進，振動，回転状態分布には光分解反応ダイナミクスを知るための多くの情報が含まれているからである。

水の構造，並びに表面状態は，その氷の作成条件によって全く異なったものとなる。第 3 章では温度，圧力，氷を作成する金属基板，水蒸気の暴露速度，暴露方法などの氷作成条件の違いによって作成される氷薄膜の状態の変化についてまとめられている。その中から本論文の研究に用いられた，直接吸着法を用いて作成されたアモルファス氷と結晶化氷，バックフィル法を用いて作成されたアモルファス氷と結晶化氷の 4 種類の氷薄膜の作成条件について述べられている。

第 4 章では，第 3 章で述べられた条件で作成したアモルファスおよび結晶化氷表面上に吸着した Cl_2 分子の紫外光分解ダイナミクスの研究について述べられている。アモルファスおよび結晶化氷表面上に吸着した Cl_2 の紫外光分解により生成した $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ 原子とスピン軌道励起状態の $\text{Cl}^*(^2\text{P}_{1/2})$ 原子の並進エネルギー分布を測定した。その分布はガウス分布とマクスウェル分布の 2 成分から構成されている。各々の分布の平均並進エネルギー値から考察すると，ガウス分布は Cl_2 が直接光分解する事により生じた成分であり，マクスウェル分布はフラグメントと氷分子の衝突などによりフラグメントのエネルギーが緩和した成分である。並進エネルギー分布はアモルファスおよび結晶化氷で同じであるが，その光分解量子収率は結晶化氷の方が約 10 倍高い。これはアモルファス氷表面上に存在している孤立 OH 基が Cl_2 と強く相互作用していることが主な原因である。HOH- Cl_2 相互作用の存在が赤外反射吸収スペクトルによって確認されている。

第 5 章では氷表面上に疎水性分子 (CFCl_3) と親水性分子 (Cl_2 , HCl) を用いて，氷と吸着分子の相互作用が紫外光分解ダイナミクスに及ぼす影響について述べられている。本研究では吸着分子の紫外光分解による $\text{Cl}^*(^2\text{P}_{1/2})$ と $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ 生成成分比を求めることで，吸着分子と氷の相互作用がその紫外光分解ダイナミクスに大きな影響を及ぼすことを実験的に示している。結晶化氷表面上に吸着した CFCl_3 の 193nm 光分解によって生成した $[\text{Cl}^*]/[\text{Cl}]$ 分岐比は，気相中での光分解の場合とほぼ同じ値を示している。他方，結晶化氷表面上に吸着した Cl_2 の 300-414nm 光分解によって生成した $[\text{Cl}^*]$

[Cl] 分岐比は気相と全く異なる値を示している。一方、HCl は 90K という低温の条件下でも水中に溶け込んでしまうために Cl は検出されていない。この結果より CFCl_3 と氷は弱い物理的な相互作用をしていることが示されている。一方、 Cl_2 は氷と比較的強く相互作用する事によって、ポテンシャルが変形しポテンシャル間の遷移確率が変化したために分岐比が大きく変化したのだと考えられる。*ab initio* 計算結果によると、 Cl_2 と氷の相互作用は 2.8kcal/mol という結果が得られている。一方、HCl はその強い相互作用のために低温でも水中に溶け込んでしまうことが実験的に示されている。

第 6 章ではアモルファスおよび結晶化氷の構造と表面状態について、並びにその表面での N_2O_4 の吸着状態について述べられている。アモルファス氷の特徴は表面に水素結合していない孤立 OH 基が多数存在していること、結晶化氷には孤立 OH 基は存在せず、微結晶界面が存在していることが実験的に確認されている。 N_2O_4 の吸着状態に関して、 N_2O_4 はアモルファス、結晶化氷表面上で第 1 層目はランダムに吸着しており、吸着量が増加し 5 層以上になると主に N-N 軸が基板に対して垂直に配向吸着すること、 $\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_2$ アダクトが生成すること、110K 以上で多層吸着 N_2O_4 は再配列することが示されている。またアモルファス氷表面に存在している孤立 OH 基は N_2O_4 と強く相互作用していることが示されている。

第 7 章ではアモルファスおよび結晶化氷表面上に N_2O_4 を吸着させ、紫外光分解した際に生じた NO の並進、振動、回転エネルギー分布が測定されている。NO の並進エネルギー分布は分解光波長および氷の表面状態に依存せずほぼ同じであった。この結果は氷表面上の光分解ではフラグメントのエネルギー緩和が非常に効率よく起こることを示している。また結晶化氷表面上での N_2O_4 の光分解量子収率はアモルファス氷の場合に比べて低いが、これは N_2O_4 が結晶化氷表面上に存在している微結晶界面に閉じ込められている事が原因である。 N_2O_4 が微結晶界面に閉じ込められていることは昇温光脱離スペクトルにより確認されている。

第 8 章では本研究のまとめが述べられている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、氷表面に吸着した分子との相互作用が、吸着分子の紫外光分解ダイナミクスに及ぼす影響についての実験的研究結果をまとめたものである。主な研究成果を以下に述べる。

(1)アモルファスおよび結晶化氷表面上に吸着した Cl_2 の紫外光分解により生成した基底状態 $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ 原子とスピン軌道励起状態の $\text{Cl}^*(^2\text{P}_{1/2})$ 原子の並進エネルギー分布が測定され、その分布はガウス分布とマクスウェル分布の 2 成分から構成されていた。各々の分布の平均並進エネルギー値から考察し、ガウス分布は Cl_2 が直接光分解する事により生じた成分であり、マクスウェル分布はフラグメントと水分子の衝突などによりフラグメントのエネルギー緩和した成分である。並進エネルギー分布は両氷表面で同じであったが、その光分解量子収率は結晶化氷の方が約 10 倍高かった。これはアモルファス氷表面上に存在している孤立 OH 基が Cl_2 と相互作用していることが主な原因である。

(2)結晶化氷表面上に吸着した疎水性分子 (CFCl_3) と親水性分子 (Cl_2 , HCl) の紫外光分解による Cl^* と Cl の生成分岐比を求めることで、吸着分子と氷の相互作用が紫外光分解ダイナミクスに大きな影響を及ぼすことを実験的に示した。氷表面上に吸着した CFCl_3 の場合、193nm 光分解によって生成した $[\text{Cl}^*]/[\text{Cl}]$ 分岐比は、気相中での光分解の場合とほぼ同じ値であったが、 Cl_2 の 300-414nm 光分解によって生成した $[\text{Cl}^*]/[\text{Cl}]$ 分岐比は気相と全く異なる値を示した。また HCl は 90K という低温の条件下でも水中に溶け込んでしまう事が示された。この結果より CFCl_3 と氷は弱い物理的な相互作用をしているが、 Cl_2 は氷と比較的強く相互作用する事によって、ポテンシャルが影響を受けたためポテンシャル間の遷移確率が変化したために分岐比が大きく変化したのだと考えられる。

(3)アモルファス氷の特徴は表面に水素結合していない孤立 OH 基が多数存在していること、結晶化氷には孤立 OH 基は存在せず、微結晶界面が存在していることが表面反射赤外吸収法により確認された。 N_2O_4 は氷表面上で第一層目はランダムに吸着しており、吸着量が 5 層以上になると、主に N-N 軸が基板に対して垂直に吸着する事がわかった。またアモルファスおよび結晶化氷表面上に吸着した N_2O_4 紫外光分により生成した NO の並進エネルギー分布は、波長および氷の状態に依存せずほぼ同じであった。この結果より氷表面上の光分解ではフラグメントのエネルギー緩和が非常に効率よく起こる事がわかった。また結晶化氷表面上での N_2O_4 の光分解量子収率はアモルファス氷の場合に比べて低くなった。これは N_2O_4 が結晶化氷表面上に存在している微結晶界面に閉じ込められている事が原因である。

以上、本論文は、極域成層圏雲と称される微粒子上での光化学反応や、中間圏に存在する夜光雲の関与する光化学反応、ならびに宇宙に存在している氷が関与する光化学反応の解明に役立つものと期待でき、今後の不均一化学反応研究の発展に果たす役割は少なくない。よって本論文は、博士（工学）の論文として価値有るものとして認める。また、平成15年1月27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。