

京都大学	博士（工学）	氏名	羽馬哲也
論文題目	Photodissociation dynamics of amorphous solid water and amorphous solid methanol (アモルファス氷及びメタノールの光分解ダイナミクス)		
(論文内容の要旨) 本論文は、低温低圧な星間分子雲において最も重要な化学反応プロセスであるところの氷星間塵表面の光化学反応に関して、光生成物の励起状態を詳細に調べ、その反応機構の解明を行うことにより、星間分子雲への影響評価を行った結果をまとめたものであって、10章からなっている。 第1章は序論であり、分子雲における化学進化と氷星間塵表面反応の重要性について述べられている。星間分子雲のような低温・低圧環境では、星間空間における気相反応だけでは説明できない分子が数多く存在し、これらの分子の生成機構としてアモルファス氷や固体メタノールなどを含んだ氷星間塵上の光化学反応が最も重要な化学反応プロセスである事が述べられている。 第2章では、本研究で用いられた実験装置について述べられている。氷星間塵主成分であるアモルファス氷およびアモルファス固体メタノールの光反応素過程を詳しく調べるために、真空チャンバー内の金基板にアモルファス氷、および固体メタノールを蒸着させ、真空紫外レーザーを照射する事で光分解反応を起こす。光照射により生成、氷表面から脱離した原子、分子、ラジカルをパルス色素レーザー光で共鳴多光子イオン化することによって直接検出し、光生成物の振動・回転・並進エネルギーを明らかにする実験方法が述べられている。 第3章では、氷の光分解によって生成した水素原子が引き起こす水素分子生成機構に関して述べられている。アモルファス氷を157 nmで光分解すると $v=0$ から5までの振動準位にある水素分子が検出された。吸熱反応である水素引き抜き反応により $v=0, 1$ の水素分子が生成し、発熱反応である再結合反応によって振動励起した水素分子が生成することがわかった。 第4章と第5章では氷の光分解によって生成した水酸化ラジカルが引き起こす過酸化水素生成機構に関して述べられている。氷の光分解で生成した水酸化ラジカルは氷の構造欠陥で再結合反応を起こし、その結果、過酸化水素が生成することが明らかになった。さらに氷表面上に生成した過酸化水素が二次的に光分解を起こすことで、氷の光分解で生成する水酸化ラジカルよりもずっと高エネルギーな水酸化ラジカルの生成することが分かった。 第6章と第7章では、氷の光分解によって生成した水酸化ラジカルが引き起こす酸素原子生成機構に関して述べられている。氷の光分解によって生成した電子励起酸素原子と基底状態酸素原子の並進エネルギーを比較して調べる事で、電子励起酸素原子は氷の光分解から直接生成する機構と、氷表面上に生成した過酸化水素の光分解によって生成した高エネルギーな水酸化ラジカル同士の反応機構による2つの反応機構で生成することが分かった。一方、基底状態の酸素原子は、氷の光分解から生成した低エネルギーな水酸化ラジカル同士の反応機構ならびに、氷に吸着した水酸化ラジカルの二次的な光分解機構の、2つの反応機構で生成することが分かった。 第8章では、アモルファス固体メタノールの光反応による水素分子生成機構に関して述べられている。アモルファス固体メタノールでは、第3章で述べたアモルファス氷からの水素分子生成機構である水素引き抜き反応と再結合反応に加え、メタノール分子から直接水素分子を生成する単分子脱離反応によっても生成することが分かった。			

氏 名	羽 馬 哲 也
-----	---------

第9章では、アモルファス固体メタノールの光分解から生成したメチルラジカルと水酸化ラジカルについて述べられている。従来の赤外吸収マトリックス分光法による研究では、これらのラジカルは固体メタノールの光分解においては検出されていない。申請者はメチルラジカルと水酸化ラジカルの直接検出とともに、振動・回転・並進エネルギー計測結果から、これらのラジカルは固体メタノール中の二次反応によって消費され、メタンや水を生成するという反応機構を提案した。

第10章では、アモルファス氷及びアモルファス固体メタノールで起こる光反応の反応機構や生成分子のエネルギー状態に関する実験結果のまとめが述べられている。これらの研究成果が実際の星間化学においてどのような影響を与えるかについての評価がなされている。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、星間分子雲に存在する氷星間塵の光分解反応についての実験結果をまとめたものである。得られた主な成果は次のとおりである。

1. 宇宙空間に存在する星間塵の主成分であるアモルファス氷を真空紫外レーザーによって光分解し、表面脱離した水素分子を、共鳴多光子イオン化分光法により検出した。アモルファス氷表面上での水素原子の再結合反応によって振動励起した水素分子が検出されるとともに、水素引き抜き反応により基底状態の水素分子が生成することがわかった。氷の光分解による水素分子生成は、分子雲の中でも 20 K 以上の暖かい領域や、光の照射量が多い領域では主生成機構になり得ることがわかった。

2. 氷の光分解において、表面脱離した水酸化ラジカルならびに、酸素原子の励起状態を知ることによって、これらの光反応生成機構を明らかにした。例えば、水酸化ラジカルは、従来の研究で提唱されていた反応機構と比べて、より複雑な二次反応を氷表面とバルク相の両相で起こす事がわかった。

3. 氷星間塵に最も多く含まれる有機物である固体メタノールの光分解に関する研究を行った。今までの研究では観測不可能だった水素分子、メチルラジカル、水酸化ラジカルを直接検出する事に成功し固体メタノール中の二次化学反応が議論できた。

以上、本論文は、星間分子雲の化学進化において、最も重要なプロセスである表面光化学反応に関して、光生成物のエネルギー状態を詳細に調べ、その反応機構の解明を行うことにより、分子雲への影響評価を行ったものである。本研究で得られた知見は、宇宙化学分野の光化学研究において新しいものであるとともに、低温固体表面で起こっている基礎的な化学反応の理解や予想に役立つものと考えられ、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 22 年 2 月 4 日、論文内容とそれに関連した事項について口頭試問を行った結果、合格と認めた。