

# 論文審査の結果の要旨

氏名

上野祐子

本論文は、分光学的手法によるナノ多孔質材料の細孔における吸着・脱着・拡散・反応などの機構および細孔内に吸着した分子の構造解析を主題として4章から構成されている。第1章では多孔質カーボンにおける吸着ベンゼンおよびピリジン分子の、高輝度放射光を用いた軟 X 線分光法による検出を試みた結果を述べている。吸着分子に由来する数本のピークの観測に成功し、多孔質材料およびその吸着分子の分析における軟 X 線分光法の有用性を実証した。さらに DV-X $\alpha$ 分子軌道計算法を用いて活性炭吸着ベンゼンおよびピリジンの化学状態について解析し、吸着ベンゼンおよびピリジンは、芳香環の $\pi$ 電子と活性炭表面の $\pi$ 電子との弱い相互作用によって吸着しており、表面から約 3.3Åの距離に平面的な配置を取ることが分かった。第2章では、無機多孔質材料の代表としてメソポーラスシリカを対象とし、ベンゼンの吸着構造の解析を行った結果を述べている。まず吸着法と陽電子消滅法を用いて 1nm 以下のマイクロ孔の構造を詳細に測定した。また FTIR およびラマン分光法から、シリカ表面のシラノールと吸着分子の相互作用について解析した。その結果、約 0.7nm のチャンネル状のマイクロ孔の中でベンゼンがトルエンや *o*-キシレンとは異なる安定な吸着構造を取り、ベンゼン選択に大きく寄与することを解明した。第3章では、第2章で用いたメソポーラスシリカを対象とし、芳香族分子の加熱脱着過程の観測を試みた結果を述べている。この測定においては従来のマクロな測定系では観測が困難であるという課題があったが、微小デバイス分析法の応答が非常に速いという利点を活かすことによりこれを解決し、細孔形状や表面状態の違いによるベンゼン、トルエン、*o*-キシレンの脱着特性の差を分光的に測定することに成功し、微小デバイスと分光法の組み合わせの有用性を実証した。第4章では、ポーラスシリカ基板のナノサイズ細孔中で起こる、NO<sub>2</sub> ガスによる着色反応の進行機構や細孔中で生成した分子の構造について、ラマン分光法を用いた解析を試み、細孔中の分子の観測にラマン分光法が有用であることを示している。また、着色反応が基板表面から優先的に起こること、約 500 $\mu$ m の深さ以上には進行しないことを明らかにし、これと細孔内の NO<sub>2</sub> ガスの拡散との関連を解明した。またラマンバンド形の詳細な解析から生成したアゾ色素の吸着構造を明らかにし、色素は主にフェニル基の $\pi$ 電子とシリカ表面シラノールとの相互作用によって物理吸着しており、表面に対して芳香環が平面的な配置を取ることが分かった。

本論文において提出者は、ナノ多孔質材料における分子の吸着、濃縮、反応、認識機能を解明するための新しい分析手法として軟 X 線分光法および微小デバイスと分光法を組み合わせた手法などを提案し、その有用性を実証した。また多孔質カーボンおよびポーラ

スシリカを具体的な系として用い、ナノ細孔中における芳香族分子の構造や挙動の解析から、これらのナノ材料における吸着・濃縮・反応・認識機能について解明し、バルク中との差異を明らかにした。これらの業績は独創性に富み、また精密に実行された実験と信頼できる計算に基づいており、高く評価される。

本論文の第1章の一部は Journal of Physical chemistry B 誌および Carbon 誌に公表済み、第3章の1部は Analytical Chemistry 誌に2報が公表済みおよび1報が公表予定、第4章の一部は Applied Spectroscopy 誌および Physical Chemistry Chemical Physics 誌に公表済みである。多数の共著者との連名であるが、論文提出者が主体となって手法の提案、実験および計算を行っており、その寄与が十分であることから、これらを学位論文の一部とすることに何ら問題はないと判断する。

以上の理由から、論文提出者上野祐子に博士（理学）の学位を授与することが適当であると認める。