

論文の内容の要旨

論文題目 低温氷表面における大気不均一反応および光化学反応の速度論的研究

氏名 須佐 秋生

南極上空の極成層圏雲における不均一反応のオゾンの破壊過程に対する重要性など、大気エアロゾルにおける不均一反応過程の重要性が指摘されている。大気中の微量物質の移動反応過程は大きく次の3つの段階に分けて考えることができる。気相における均一相の反応および拡散などの移動過程、大気エアロゾル界面における物質移動反応過程、雲滴内部などの大気エアロゾルの液相及び固相における反応過程である。このうち、気相及び液相の均一相における物質の移動反応過程に関しては、物理化学モデルが存在し、その取り扱いと比較的よくわかっているのに対し、界面における物質の移動反応過程に関しては物理化学的な描像がよくわかっておらず未解明な点が多い。不均一過程における大気中微量化学種の振る舞いを理解し、その結果を大気の移動反応過程のモデルに反映するためには、物質の移動反応を各段階にわけて考え、各段階における移動速度の大小関係を把握する必要がある。そこで本研究は、対流圏上部から成層圏にかけての大気エアロゾルの成分として重要な氷表面の移動反応過程を実験的に追跡する手段の確立、そして取込反応過程のモデル構築のために実験的に基礎的な情報を得ることを目的として遂行した。前半では低温の氷の表面に対する NO_2 分子の取込過程を検討し、後半では氷表面反応として、今まで定量的な速度過程に関する議論がほとんどなされていない紫外光による氷表面の光反応過程を定量的に検討した。

氷表面に対する分子の吸着及び取込反応過程に関する研究は、成層圏エアロゾルに対応する 200 K 程度の温度条件における測定、極低温から 140 K 程度までの氷が真に凍結した氷表面における測定に大別される。問題は 200 K 程度の温度の氷表面は擬似液体であることが SHG の観測から指摘されており、液体とも異なる属性を持つ 100 ML s^{-1} の程度の速度で蒸発及び凝縮を繰り返している動的な表面であるという点である。このような描像のはっきりしない表面における取込反応過程の解明を目的とする場合、表面における凍結した水分子と対象化学種 NO_2 の相互作用に関する基礎的な情報から考えて行くことが必要であると考え、90-140 K 程度の氷表面に対して検討した。凍結した氷を用いれば様々な表面状態の氷を用いた実験が可能であり、様々な結晶構造、モフォロジー、表面状態の氷を蒸着時の温度圧力条件、アニーリン

グなど温度履歴を操作することにより作成することができる。そこで、本研究においては広い温度範囲(100-220 K)の氷表面に対する吸着反応速度過程を実時間計測しながら、吸着状態も同時観測可能なクヌッセンセル型反応器と反射赤外吸収分光法(RAIR)を組合せた表面反応解析装置を設計製作した。製作した装置は次のような特徴を持つ。薄膜サンプル作成時に取込係数 γ (表面に入射する分子のうち、凝縮相に取込まれる分子の割合) を実時間測定することで低温基板上に被覆率(ML)で規定した薄膜サンプルを作成可能である。ついで、作成した薄膜試料に対する対象化学種の取込過程を取込係数 γ 及び RAIR による吸着分子の振動モードの同時測定により測定できる。さらに、低温の超高真空条件下においては RAIR を同時に観測した昇温脱離質量分析 (TPD) スペクトルが測定可能である。これより、吸着状態を区別した取込過程の実時間測定と吸着状態に関する複合的な解析が可能になり、今までのような取込係数 γ のみの測定だけでなく、氷表面における分子の吸着状態を考慮した解釈が可能となった。

はじめに温度 120 K において Au 基板に対する氷の吸脱着に関して測定を行い、蒸着圧力 9×10^{-5} Pa において取込係数 $\gamma=0.45 \pm 0.2$ の値を得た。取込係数取込係数 γ の値は氷の厚さに依存せず、測定誤差の範囲で既往の研究と一致する結果を得た。また、測定した取込係数 γ の値は蒸着圧力に依存し、大きい圧力の時ほど小さな値となった。圧力に対する依存性から、表面状態の違いにより吸着過程において吸着分子のエネルギーの緩和速度が異なることが推測された。TPD スペクトルにより氷の脱離の活性化エネルギーが 48 kJ mol^{-1} であることを求め、昇温過程において同時に測定した時間分解 RAIR により、氷がアモルファス氷から立方晶の氷 I_c へ変化したことに対応する OH 伸縮振動領域のピークの変化を観測した。このように、吸着物質だけでなく基質の変化する系において、表面と気相化学種の減少速度の同時測定により、基質の変化を踏まえた有効な解釈が行える可能性を提示した。

次に温度 120 K において様々な結晶状態、モフォロジーの氷に対する NO_2 ガスの取込過程を測定した。1260 cm^{-1} 付近、1750 cm^{-1} 付近に N_2O_4 の対称伸縮振動及び非対称伸縮振動に対応する吸収を RAIR スペクトルで観測した。1260 cm^{-1} 付近の対称伸縮振動領域に注目し、暴露時間に対するピークの成長過程の観察から各吸収ピークを次のように帰属した。1270 cm^{-1} を氷表面と直接的に相互作用している第 1 層目の N_2O_4 、1298 cm^{-1} のピークを多層吸着した Multi-layer N_2O_4 、1260, 1306 cm^{-1} のピークをランダムに堆積した Multi-layer N_2O_4 に帰属した。これらの Multi-layer N_2O_4 が堆積する時の取込係数 γ を測定し、 NO_2 の分圧に対する依存性を見出した。取込係数 γ の値は氷薄膜の作成条件及び NO_2 の分圧に依存し、 7×10^{-3} - 8×10^{-2} の範囲の値であった。時間分解 RAIR スペクトルとの突き合わせにより、アモルファス氷の第 1 層の吸着過程における取込係数 $\gamma=7-9 \times 10^{-3}$ であり、非常に小さいことがわかった。次に高い蒸着圧力において表面積の大きいアモルファス氷に対して NO_2 を吸着したところ、大きな取込係数 $\gamma=0.2$ を観測した。吸着分子の吸着環境の変化により、RAIR スペクトルにおける吸収ピークは低波数側へシフトし、昇温脱離質量分析スペクトルにおいて水分子と共に脱離する NO_2 を観測したことから、極性の比較的小さな NO_2 分子においてもアモルファス氷のモフォロジー、もしくは表面 OH 基の存在量の大小が吸着状態及び取込確率に対して大きな影響を与えることを明らかにした。

以上のように設計製作した装置を用いてクヌッセンセル型反応器により測定表面に対する取込係数 γ の実時間測定を行い、時間分解 RAIR スペクトルと組合せた解析が、吸着状態を

区別した実時間の取込過程の測定において有効であることを示した。様々な氷の表面状態に対してさらに広範囲の温度条件で測定を行うことにより、氷表面の取込反応過程の物理化学的なモデルを構築し、実大気中の温度に対応する動的な表面における取込反応過程のメカニズムを解明して行くための実験的な手段と基礎的な情報を得た。

次に氷表面反応のひとつの可能性として氷表面に吸着した N_2O_4 に対して紫外レーザー光を照射し光誘起反応に関する検討を行った。紫外光により脱離した分子の並進エネルギー分布、脱離の収率、脱離した化学種の相対的な収率に関してレーザー脱離質量分析法を用いて測定し、氷表面における光化学速度過程について初めて定量的な議論を行った。

高真空条件下においてアモルファスな氷薄膜、結晶化した温度 90K 程度の氷薄膜に対して 10ML 程度の N_2O_4 を吸着し、これに対して波長 193nm のエキシマレーザー光を照射し、脱離した分子の飛行時間型(TOF)スペクトルを電子衝撃イオン化四重極型質量分析計を用いて測定し、中性分子 NO_2 、 NO 、 O_2 および O 原子の脱離を観測した。信号強度の減衰速度から総括の脱離の断面積を見積もった。アモルファス氷の場合、気相の N_2O_4 の光吸収断面積と比較して二桁程度小さな値をとったのに対し、結晶化した氷の場合には気相における N_2O_4 の光吸収断面積とほぼ同程度の値となった。また、生成物の分岐比に関しても結晶化した氷の場合には NO_2 と NO の比がほぼ $1:1$ であり、気相と同様に考えて説明可能であった。しかし、アモルファス氷の場合には NO_2 の脱離の効率が $1-2$ 桁低下し、収率および生成物の分岐比に対して氷のモフォロジーもしくは表面状態の違いが反映された。アモルファス氷における典型的な TOF スペクトルは v^3 の Maxwell Boltzmann 分布によりフィッティング可能であり、観測された並進エネルギー分布は強く脱励起するモデルで説明可能であることが明らかとなった。並進エネルギーは余剰エネルギーが統計的に分配されたと仮定して見積もった値より同程度か少し小さな値となり、氷表面の光解離過程において一部のエネルギーが氷表面に拡散した可能性が示唆された。

以上のように、大気エアロゾルを模した氷表面の不均一過程に関する普遍的な機構を解明するための新規な実験手段を確立し、吸着状態を区別した実時間の取込過程を測定することにより、取込過程を実験的に明確に測定することを可能とした。氷表面に吸着した N_2O_4 の光反応過程を定量的に明らかにし、氷表面におけるエネルギー緩和過程及び光反応の収率の違いが氷の表面状態と密接に関係していることから、大気エアロゾルの不均一過程を定量的に考える時に、その表面状態の違いは重要である。大気エアロゾルの不均一過程を物理化学的手段により実験的に解明することで、工業的に排出された物質が地球の大気においてどのように振舞うのか明らかにしてゆくことができると考える。