

## 審査の結果の要旨

論文提出者：須佐 秋生

本論文は「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」と題し、大気エアロゾルを模した氷表面における大気微量化学種の物質移動および反応過程に関する知見を得る目的で、 $\text{NO}_2$  分子の低温氷表面に対する取込過程と吸着状態、および吸着した  $\text{N}_2\text{O}_4$  分子の光反応過程について実験的に検討した結果をまとめたもので、全 7 章からなる。

第 1 章は序論で、大気エアロゾル表面における物質移動および反応過程が成層圏オゾンの増減や地球の熱放射収支を理解する上での重要性、および  $\text{NO}_2$  の取込過程における表面反応の重要性を指摘している。大気エアロゾル表面の重要な成分である氷に関する実験室的な研究の問題点に関して指摘し、氷表面における  $\text{N}_2\text{O}_4$  の光反応過程について既往の研究をまとめ、問題点を整理している。これらを踏まえた上で、氷表面反応解析のための新たな実験的手段の確立と  $\text{NO}_2$  分子の取込過程の検討、 $\text{NO}_2$  分子の表面光反応過程の検討を本研究の目的としている。

第 2 章では、氷表面に対する物質の取込反応過程に関する既往の実験的研究において適用されてきた手法に関して概観し、気相の分析手法、固体表面のその場観察の手法の各々について、得られてきた成果と適用の限界と問題点についてまとめている。本研究において採用した反射赤外分光 (RAIR) 法とクヌッセンセル型反応器を組合せた実験手法およびレーザー脱離質量分析法の利点を挙げている。

第 3 章では、本研究において用いた表面過程解析の手法について原理を解説し、設計製作した反射赤外吸収分光 (RAIR) 法とクヌッセンセル型反応器を組合せた氷表面解析装置、およびレーザー脱離質量分析装置についての概要と具体的な実験手順を述べている。

第 4 章では、Au 基板に対する  $\text{H}_2\text{O}$  の吸脱着過程についての実験結果およびその解釈について述べている。クヌッセンセル型反応器と RAIR を組合せた表面反応解析装置により、被覆率を規定した薄膜サンプルの作成を可能とし、これを用いて Au 基板に対する  $\text{H}_2\text{O}$  分子の多層吸着過程における取込係数を測定している。既往の研究により得られている値との比較から、取り込み係数は水分子の蒸着圧力に依存すると結論している。また、作成した多層吸着氷薄膜の昇温脱離スペクトルの測定から脱離の活性化エネルギーが水分子の水素結合エネルギーの 2 倍程度であることを示している。さらに、アモルファス氷が結晶化する過程を時間分解 RAIR スペクトルにより追跡しその動力学を論じている。

第 5 章では、Au 基板に生成したアモルファス氷と結晶化した氷薄膜に対する  $\text{NO}_2$  の吸着状態および吸着脱離速度過程を検討している。吸着過程の時間分解 RAIR スペクトルの測定から、氷表面の第 1 層に吸着した  $\text{N}_2\text{O}_4$  あるいは  $\text{NO}_2$  と多層吸着した  $\text{N}_2\text{O}_4$  の吸収ピークを区別して検出することに成功している。また、複数の種類の構造をもつ氷に対して吸脱着過程を測定し、取込係数の圧力依存性から氷表面に対する  $\text{NO}_2$  分子の取込速度過程

に異なる吸着機構が関与していることを示唆している。

第 6 章では、レーザー脱離質量分析法を用いてアニールした氷とアニールしていない氷の薄膜表面に吸着した  $\text{N}_2\text{O}_4$  分子の光化学過程を検討している。波長 193 nm のエキシマレーザー光を照射して脱離分子の飛行時間スペクトルを測定し、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{O}_2$  分子および  $\text{O}$  原子を検出している。この実験の結果から、アニールして結晶化した氷の表面光反応過程の分岐比は気相と同様であることを結論している。また、これら脱離化学種の並進エネルギー分布を検討することにより、アモルファス氷の表面における光反応では主に  $\text{NO}$  分子が脱離し、 $\text{NO}_2$  の脱離の収率は氷薄膜の細孔内における再吸着効果により小さくなることを示している。

第 7 章は研究の総括であり、実験により得られた知見と未解決の問題点を整理し今後の展望について述べている。

以上要するに、本論文は氷表面に対する分子の取込過程および光反応過程の詳細を実験的に明らかにし、 $\text{NO}_2$  分子の氷表面に対する取込メカニズムおよび光反応過程に関して定量的に新しい知見を加えた。さらに実験手法の複合化により、表面実験化学において新しい知見を取得しうることを示したものであり、化学システム工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。