

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 東海林 真

序

対流圏大気中には無機物や有機物を含む様々な化学物質が存在し、気相、液相、気液界面において、多くの複雑な化学反応が進行している。特に、海水由来の液滴粒子（海塩粒子）と気相中の分子との反応が、対流圏大気中の化学種の存在量分布に大きな影響を与えていることが知られている。一般に、エアロゾルとして浮遊する液滴粒子と気相分子との反応は、次のように進行すると考えられている。液滴表面への気相分子の衝突、液滴表面への気相分子の取り込み、液滴内部での拡散、液滴内部での反応、気相への生成物の放出、である。しかし大気化学の研究グループによって、上記のような液滴内部で取り込まれた分子が拡散するという機構では十分に説明できない現象が観測されている。例えば、 Cl^- は溶液中で OH ラジカルと反応を起こし Cl_2 を生成することが知られているが、その反応速度定数から予想される量よりもはるかに多量の Cl_2 ガスの生成が、対流圏大気中において観測されている。このような反応は、液滴内部ではなく液滴の表面で直接反応して生成物を気相中に放出するという速い反応機構であることが示唆されている。溶液表面における反応を考える場合、溶液表面における溶質の溶媒和構造を理解することが重要である。

電解質水溶液の表面に関しては、従来、表面張力の測定結果から溶質イオンは存在しないと考えられてきた。しかし、上記の大気化学グループの観測結果を受け、電解質水溶液表面における溶質の溶媒和構造について理論計算や実験によって研究が進められ、分極率が大きい Br^- 、 I^- は表面に過剰に存在するという結果が多く示唆された。しかし、液体表面を調べる実験は技術的に難しく、研究グループによっては異なる見解が示されている。特に、陽イオンの溶媒和構造についてはほとんど議論されていない。

本論文は、液体ビーム法に、光脱離分光と飛行時間型質量分析を組み合わせ用い、 NaI 水溶液表面約 2 nm 領域における I^- と Na^+ の溶媒和構造を実験により解明することを目的とし、その成果を報告している。

論文内容

本論文は全体で 5 章からなり、第 1 章は研究の背景、及び研究の目的についての記述である。水溶液表面における溶質の溶媒和構造について、従来と近年の描像がそれぞれ示されている。そして、近年の他の研究グループによる電解質水溶液表面における溶質の溶媒和構造についての研究が報告されている。最後に、研究の目的が記述されている。

第 2 章は、実験原理及び実験装置についての記述である。最初に、液体表面を調べるためのツールである液体ビームの詳細が説明されている。次に、真空容器中で NaI 水溶液の液体ビームの表面から、電子と陽イオンが選択的に放出される原理が説明されている。最後に、電子を観測する光脱離分光装置と、陽イオンを観測する飛行時間型質量分析装置について、詳細が説明されている。

第 3 章は、NaI 水溶液の液体ビームについての実験結果と考察の記述である。光脱離分光では、電子強度のレーザー強度依存性、NaI 濃度依存性及び各濃度の光脱離スペクトルを測定した結果が記されている。そして、光脱離スペクトルは NaI 水溶液表面約 2 nm の領域における吸収スペクトルと見なせること、また、光脱離スペクトル上の長波長側のバンドは表面最外層の CTTS バンドに、225 nm 付近のバンドは表面 2 nm のバルクよりの領域の CTTS バンドに帰属できることを報告している。このことから、バルクの濃度の増加によって、表面最外層では NaI 濃度は増加するが、表面 2 nm のバルクよりの領域では NaI 濃度はバルクと同様には変化しないことが示されている。飛行時間型質量分析では、質量スペクトルで観測された陽イオンの全体強度のレーザー波長依存性を表すアクションスペクトル及び観測されたイオン種のレーザー波長依存性を測定した結果が記されている。そして、アクションスペクトルでは 225 nm 付近にはバンドがあるが長波長側には存在しないこと、また、250 nm より長波長側では NaOH を多く含むクラスターが急激に減少し平均の Na 原子の数も減少していることが記されている。このことから、Na⁺ は表面 2 nm 領域の内部には存在するが、表面最外層には存在しないことが示されている。

第 4 章は、液体ビームのサンプルとして KI 水溶液、NaCl との混合水溶液を用いたときの光脱離分光の実験結果と考察の記述である。KI 水溶液の光脱離スペクトルから、Na⁺ より K⁺ の方がより I⁻ を引きつけるという結果が示されている。また、I⁻ を含む NaCl 水溶液との混合水溶液の光脱離スペクトルから、分極率の小さいイオンによって分極率の大きいイオンが表面に押し出されるという結果が示されている。

第 5 章は本論文のまとめである。

以上のように、本論文は、照射レーザーの波長を掃引することで液体表面を選択的に励起できることを解明し、液体表面における陰イオンと陽イオンの溶媒和構造を明らかにしたという点で、その学術的価値は極めて高い。なお、本論文は、真船文隆氏、鹿庭圭将氏、平沼洋次郎氏、Olivia Maselli 氏との共同研究であるが、論文提出者が主体となり遂行したもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、本審査委員会は博士(学術)の学位を授与するにふさわしいものと認定する。