

氏名	なかのゆきお夫 中野幸夫
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2278号
学位授与の日付	平成15年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科分子工学専攻
学位論文題目	Kinetic Study of Reactive Halogen Species in Atmospheric Chemistry (反応性ハロゲン種の大気化学)
論文調査委員	(主査) 教授 川崎昌博 教授 榎茂好 教授 船引卓三

### 論文内容の要旨

近年、主流となりつつある複雑適応系科学の一つに大気化学がある。大気環境は化学素反応、物質輸送、輻射過程などが相互に関係しているため、化学反応素過程、気象、地球物理、数学モデリング、観測など様々な研究の積み重ねの上に初めて成果を生むものである。いずれの基礎分野も不可欠なものであるが、本研究は分子科学の立場から大気における化学反応素過程の解明を目的としたものである。大気化学研究において、従来から提案されている化学反応機構に基づくモデル計算では、特にラジカル種等の微量成分に関して実測との不一致が指摘されている。一般に、ラジカル種の存在量は微量であっても反応性が高いため、大気中で大きな役割を果たす場合が多い。

ラジカルは反応性が高いため、実際に反応の測定を行うのは困難である。そこで従来からのラジカルの反応測定はラジカルを低濃度にし、反応系全体の反応効率を低くすることによって反応測定を可能にしている。しかしながら、そのような低濃度におけるラジカルの測定に対応できるような高感度な測定法はそれほど多くない。

本研究においては、非常に高感度なレーザー長光路吸光法であるキャビティーリングダウン分光法にレーザー閃光光分解法を組み合わせることで、実時間で高感度なラジカル反応の追跡を可能とした時間分解型キャビティーリングダウン分光法を用いた。このことにより、低濃度におけるラジカル反応の追跡が可能となった。その結果、従来の測定法では困難とされていた実際の大气条件下でも高感度な測定を行うことができた。このことによって、ラジカル反応が実際の大气に及ぼす影響を正確に見積もることが可能となった。また、同時にフーリエ変換赤外吸収分光器を備えたスモックチャンバー中での反応生成物測定により、反応速度定数の決定や反応機構の解明も行った。

本研究においては、ハロゲン原子や一酸化ハロゲンラジカルなどの反応性の高いハロゲン類の化学反応速度定数の測定を行った。以下に実際に測定を行った硫化ジメチル(DMS)とハロゲン原子、一酸化ハロゲンラジカルとの反応についての結果を示す。

DMSとハロゲン原子、一酸化ハロゲンラジカル反応は、海洋上における雲の凝集核やエアロゾルの生成に関与している。自然由来の硫黄化合物の約半分を占めるDMSは、大気中において日中は主にOHラジカル、夜間は主にNO<sub>3</sub>ラジカルによって酸化されることにより、ジメチルスルホキシド生成を経て、最終的にメタンスルホン酸や硫酸などを生成するとされている。これらメタンスルホン酸や硫酸は大気中においてエアロゾルや雲の凝集核となるため、DMSの酸化過程は気象に影響を及ぼす。ところが、近年の研究によりDMSの酸化を考えるにあたりOHラジカルやNO<sub>3</sub>ラジカルだけでなく、ハロゲン原子や一酸化ハロゲンとDMSとの反応も考慮しなくてはならないことが指摘されてきた。そこで、大気圧条件下でこれらの反応の速度定数と平衡定数を本研究では精度よく調べた。DMSとBrOならびにIOラジカルの反応速度は両者ともこれまで報告されている値より、それぞれ2倍、15倍という大きい値を得た。この早い反応はこれらの反応が圧力依存性を示すにもかかわらず、これまでは数Torrという低圧条件でのみ測られていたからである。この値を用いると、BrOやIOラジカルとDMS反応は大気中においてこれまで考えられていたよりはるかに重要であることがわかった。このように、

これまで大気組成のモデル計算において組み入れられてこなかった反応もモデル計算に加える必要がある。

以上、大気において重要と考えられる反応性ハロゲン類の反応に関して、反応速度定数の測定や反応機構の解明を行うことにより、その反応が与える大気への影響力の評価を行った。こめような本研究で得られた新しい知見が実際の大气で起こっている現象の理解や予想に役立つものとする。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、分子科学の立場から大気における化学反応素過程の解明を目的とし、反応性ハロゲン類の反応に関して反応速度定数の測定や反応機構の解明を行ったものである。得られた主な成果は以下のとおりである。

(1)大気中における硫化ジメチルの酸化過程はエアロゾルや雲の凝集核形成の初期過程である。エアロゾルなどは気象や地球の放射バランスに影響を及ぼすために、硫化ジメチルの酸化反応機構の解明は重要である。そこで、一酸化臭素ラジカル、一酸化ヨウ素ラジカル、臭素原子による硫化ジメチルの酸化反応の反応速度定数や平衡定数の測定をキャビティーリングダウン分光法を用いて行った。一酸化臭素ラジカル、一酸化ヨウ素ラジカルとの反応速度はこれまで報告されている値より、それぞれ1.8倍と15倍大きい値が得られた。このことから、一酸化臭素ラジカルと一酸化ヨウ素ラジカルによる硫化ジメチルの酸化反応は、大気中においてこれまで考えられていたより重要であることがわかった。大気組成変化のモデル計算において、これまで無視されてきたこれらの反応もモデル計算に加える必要があることを明らかにした。一方、硫化ジメチルと臭素原子の反応の平衡定数の値から、大気中においてこの反応は重要でないことを結論することができた。

(2)自動車燃料中には芳香族化合物が20-30%含まれており、その燃焼により生成するフェニルラジカルは、煤や粒子状微粒子、オゾン、エアロゾルの生成に関わっていることが知られている。まず分光学的研究として、フェニルラジカルの可視吸収バンドの同定を行った。次に、フェニルラジカルの化学反応性を解明するため、臭素原子、塩素原子、塩素分子、酸素分子との反応速度定数を決定した。このことから、大気中の標準的な条件におけるフェニルラジカルの寿命が $1.4 \times 10^{-8}$ sであることを明らかにした。

(3)芳香族化合物と水酸化ラジカル、塩素原子の反応機構の研究は、都市大気中における有機化合物の反応過程の解明を可能とする。そこで、塩素原子、水酸化ラジカルとプロモベンゼンとの反応速度の測定を行った。塩素原子とプロモベンゼンの反応生成物は置換反応によるクロロベンゼンであることがわかった。一方、水酸化ラジカルとプロモベンゼンの反応においては、置換反応によって生成すると考えられるフェノールの生成は起こらないことを明らかにした。

以上、要するに本論文は、大気において重要と考えられる反応性ハロゲン類の大気化学反応に関して、反応速度定数の測定や反応機構の解明を行うことにより、その反応が与える大気への影響力の評価を行ったものである。本研究で得られた新しい知見が実際の大气で起こっている現象の理解や予想に役立つものと考えられ、学術上、実際上寄与することが少なくない。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する。また平成14年12月4日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。