

氏名	ながとけんきち 長門研吉
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	論理博第1397号
学位授与の日付	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	ドリフトチューブ法による対流圏イオンの移動度分布に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 荒木 徹 教授 町田 忍 教授 家森 俊彦

論文内容の要旨

本申請論文は8章からなる。第1章の緒論に続き、第2章で「グローバルサーキットと対流圏イオン反応過程」の現状について、おおよそ次のように述べられている。

地球超高層大気は太陽紫外線によって電離され、高度250 km付近にピークを持つ電離層が形成される。電離層より下では主な電離源は宇宙線となり、地表付近では地球内部からの放射線がこれに加わる。宇宙線による電離率は10数 kmの高度で最高になり、それ以下では高度と共に減るから、地表近くでは電気抵抗が増し、地表から2 kmまでの大気が電離層—地表間の気柱抵抗の半分を決める。雷雲は、電離層に正、地表に負の電荷を供給する電流源として働き、下部(高度約100 km)電離層と導体地球で構成される球殻コンデンサーを充電する。その結果、電離層は地表に対して約300 kVの電位を持ち、晴天域の地表付近では100 V/m程度の下向き電場と 10^{-12} A/m²位の空地電流が存在する雷雲→電離層→晴天域地表→雷雲と電流が流れる回路はグローバルサーキットと呼ばれる。電離層より下の大気では粒子間衝突が卓越するから電気伝導度は等方的になり、電場に比例する一定速度 $v=kE$ で電場方向に動く正負の荷電粒子が電流を作る。この時の比例係数 k を「移動度」と呼ぶ。下層大気では、種々の化学反応の結果生じた多種類の正負イオンが電荷を構成する。3章から7章までに申請者の研究が述べられている。それらは、従来のゲルジエン法では不充分であった大気イオン移動度測定の実験能を高めるための測器開発と、放射線により電離生成した大気イオンの移動度スペクトルを開発された測器を用いて測定した結果の解析に関するものであり下のように要約できる。

1. 平行平板電極型イオン移動度計を新しく開発し、その結果、ゲルジエン法では不可能であったイオンピークの位置と幅、イオンの分布範囲などの正確な測定が可能であることを確認した。
2. 平行平板電極型イオン移動度計の問題点を改良し、ドリフトチューブ型イオン移動度計を開発して分解能を更に向上させた。その結果、反応時間0.03-5 sの正・負イオンの移動度スペクトルが反応の進行とともにダイナミックに変化していく様子を捉えることができた。移動度スペクトル中のイオンピークの分離ができ、正イオンでは反応時間とともに移動度の大きなイオンから小さなイオンへと変換され、負イオンでは逆に移動度の小さなイオンから大きなイオンが生成する過程が観測された。
3. コロラド州ボールダーで、大気を電離して生成する正イオンの移動度計と質量分析計による野外同時日米共同観測を行った。質量分析計のコンタミネーションのため移動度スペクトルと質量スペクトルのそれぞれのイオンピークの詳細な比較は行えなかったが、低移動度(1.5-1.0 cm²V⁻¹)イオンと高質量(200-450 amu)イオンの割合がともに気温が高くなるにつれて増加することを明らかにした。
4. 移動度と質量とを同時測定することが重要だと考え、ドリフトチューブ型イオン移動度/質量分析計を開発し、次のことを明らかにした。(a)正イオンの全イオン移動度スペクトルおよび質量スペクトルの測定から、反応時間とともに低移動度のイオンへ変換していく正イオン移動度スペクトル変化が、アンモニアイオンからプロトン移動反応によってより陽子親和力の大きなピリジン類やアミン類のイオンへ変化していく過程によるものである事を確認した。また負イオン移動度スペク

トルおよび質量スペクトルには4種類のイオンクラスターが現れ、 $\text{NO}_2\text{-(H}_2\text{O)}_n$ 、ギ酸イオン、シュウ酸イオンおよび硝酸イオンと同定された。(b)質量スペクトルに現れた主要な正負イオンについて選択イオン移動度スペクトルの測定に成功し、いくつかの移動度ピークのイオン種が同定された。

5. $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Air}$ 混合ガス系に α 線を照射し、イオン-分子反応によって発生した正・負イオンの量スペクトルおよび移動度スペクトルをドリフトチューブ型イオン移動度/質量分析計を用いて測定した。その結果、 SO_2 および H_2O 濃度に依存して混合ガス中のイオン-分子反応が変化し、微粒子生成機構も変化することを確かめた。 SO_2 および H_2O 濃度が低い場合、 SO_2 はイオン-分子反応によって直接イオン化され SO_2^- 、 SO_3^- 、 SO_4^- 、および SO_5^- を生成するが、 SO_2 および H_2O 濃度を増加させると H_2SO_4 が生成する。 H_2SO_4 の生成は H_2O を含むイオン-分子反応によって OH が生成し、これと SO_2 が反応したためであると推定される。このような結果から、 SO_2 および H_2O 濃度が低い場合は SO_x^- を核としたイオン誘発核生成が主な微粒子生成機構だが、 SO_2 および H_2O 濃度の増加とともに H_2SO_4 の生成が増し、 H_2SO_4 と H_2O による均質核生成の割合が増加していくと結論できた。

6. ドリフトチューブ型イオン移動度/質量分析装置とクラスター微分型移動度分析計を組み合わせた計測を行い、空気中の微量成分を核としたイオンや安定なクラスターイオンの形成、そしてクラスターイオンから微粒子への成長という放射線電離による微粒子の生成過程全体を移動度スペクトルを通して観測可能であることを示した。

第8章では、まとめと将来への問題点とが述べられている。申請者は、「本研究ではドリフトチューブ法の有用性を実証した段階で、それぞれのテーマに対して本格的な応用はこれからである。今後ドリフトチューブ法を対流圏イオンの研究に本格的に利用するためには装置面での更なる改良が望まれる。」と評価している。

論文審査の結果の要旨

導体地球と下部電離層からなる球殻コンデンサーは、雷放電によって充電され、雷雲域で上向き、晴天域で下向きの電流が流れる回路(グローバルサーキット)が作られている。下部電離層は O_2^+ 、 NO^+ 、 O^+ 等の正イオンと電子で出来ているが、対流圏では複雑な大気化学反応の結果生じる正負のイオンが電流を作っており、大気イオン化学と電気回路の関係はよくわかっていない。この関係の解明は、エアロゾルの生成など環境問題にとっても重要である。

申請者は、対流圏大気の電氣的性質と化学を結びつけるのがイオンであるとの観点から、対流圏イオンの移動度分布とそれに関連するイオン化学反応過程の解明のために、新しい計測システムを開発し、それを用いた測定によって、開発されたシステムが、これまで別々に議論されてきた下層大気の大気化学過程と大気化学反応過程を結びつけるのに有効であることを示した。それらは下記のように分けて記述できる。

1. 従来のゲルジエン法では不充分であった大気イオン移動度測定の分解能を高めるため、飛行時間法に基づく(a)平行平板電極型イオン移動度計、(b)ドリフトチューブ型イオン移動度計、(c)ドリフトチューブ型イオン移動度/質量分析計を開発し、それらを用いて人工電離源により電離生成したイオンの移動度スペクトルを測定した。開発は、(a)、(b)、(c)の順に段階的になされ、それぞれの段階で十分な測定を行って改良された点と更に改良すべき問題点を確かめ、次の段階に進んだ。その結果、ゲルジエン法では不可能であったイオンピークの分離に成功し、その幅やイオンの分布範囲、反応時間依存性などの測定が可能になった。また、特定の質量のイオンの選択的移動度測定も出来るようになった。

2. ドリフトチューブ型イオン移動度計を用いて、反応時間0.03-5sの正・負イオンの移動度スペクトルが反応の進行とともにダイナミックに変化していく様子を捉えることに初めて成功した。

3. 移動度の小さな(サイズの大きな)正イオンの組成や生成メカニズムは全くわかっていなかったが、コロラド州ボールダーでの野外測定で、低移動度イオンと高質量イオンの割合が気温が高くなるにつれて共に増加することを明らかにした。このような大きなサイズのイオンは対流圏エアロゾルに成長していく可能性があり、大気中における微粒子生成過程の一つとして注目される。

4. 正イオンの全イオン移動度スペクトル/質量スペクトルの測定から、反応時間とともに低移動度イオンへ変わっていく正イオン移動度スペクトルの変化が、アンモニアイオンからより陽子親和力の大きなピリジン類やアミン類のイオンへ変化していく過程によるものである事が初めて確認された。また負イオン移動度スペクトルおよび質量スペクトルには4種類の

イオンクラスターが同定された。これは、対流圏負イオン反応において今まで考慮されていなかった有機酸の重要性を示唆する。

5. 選択イオン移動度スペクトルの測定により、いくつかの移動度ピークのイオン種が同定されたが、これは対流圏イオン移動度分布の化学的解析に成功した初めての例である。また選択イオン移動度スペクトルのピークの形状と時間変化は、ドリフトチューブ内におけるイオン反応の影響を反映しており、複数のイオン-分子反応が同時進行している場合、選択イオン移動度スペクトルの解析からドリフトチューブ内でのイオン反応の経路などについての情報が得られる可能性を示している。

6. $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Air}$ 混合ガス系に α 線を照射して発生した正・負イオンの測定結果では、 SO_2 および H_2O 濃度に依存して混合ガス中のイオン-分子反応が変化し、微粒子生成機構も変化することを確かめた。この結果は電離による微粒子生成過程におけるイオン化学反応を直接測定した初めての例である。

7. ドリフトチューブ型イオン移動度/質量分析装置とクラスター微分型移動度分析計を組み合わせた計測を行い、空気中の微量成分を核としたイオンや安定なクラスターイオンの形成、クラスターイオンから微粒子への成長という放射線電離による微粒子生成過程全体を移動度スペクトルを通して観測可能であることを示した。

以上のように、本研究により、ドリフトチューブ法による対流圏イオンの研究が、移動度分布の化学的解析にとどまらず、対流圏イオン反応そのものの解析や電離による微粒子生成機構の解析など様々な対流圏化学過程の研究に有効であることが示された。よって、本申請論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成13年12月18日、主論文および参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した研究分野について口頭試問を行った結果、合格と認めた。