

氏 名	え 江 波 進 一
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2696 号
学位授与の日付	平 成 18 年 7 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	Halogen Cycles in the Stratosphere and Troposphere (成層圏と対流圏におけるハロゲンサイクルの研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 川 崎 昌 博 教 授 今 堀 博 教 授 榊 茂 好

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、地球の成層圏と対流圏における酸化反応として最近重要視されるようになってきた大気ハロゲンサイクルについて論じられており、全11章から構成されている。大気化学反応過程において重要な役割を果たす反応性ハロゲン類の反応について、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、その酸化反応が与える大気への影響力の評価を行ったのが本論文である。以下に各章の内容について述べる。

第1章では、成層圏と対流圏におけるハロゲン化学反応過程について述べている。とくにハロゲン化学が大気環境に与える影響について具体的に述べている。

第2章では、本研究で用いられた計測方法であるキャビティーリングダウン分光法について述べており、他の測定装置と比較検討している。

第3章と4章では、 $\text{Cl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{ClOO}$ の平衡反応と、 $\text{ClOO} + \text{NO}$ の反応機構に関して述べている。今回実験で得られた速度定数データは、理論計算で求められた速度定数とよく一致した。 $\text{ClOO} + \text{NO}$ の反応速度定数をはじめて決定し、その温度依存性や全圧依存性について実験を行った。生成物である NO_2 と ClNO の分岐比を求めた結果、主生成物は ClNO であることを明らかにした。 $\text{ClOO} + \text{NO}$ の反応速度定数は、これまでに知られているペロキシラジカル類と NO の反応としては最も大きいものであり、その原因は $\text{Cl}-\text{O}_2$ の結合の弱さによるものであると考察している。

第5章と6章では、大気ラジカル反応で生成してくる CH_2I 、 CH_3CHI と O_2 の反応から発生する IO ラジカルについての新しい生成反応経路の実験結果が述べられている。具体的には、 $\text{CH}_2\text{I} + \text{O}_2$ の速度定数を決定し、生成物としての IO の生成収率がおよそ1であることを見出した。また理論計算から中間体と遷移状態の構造を決定し、 IO が生成する反応過程をエネルギーダイアグラムに基づき確認した。これらの結果から IO ラジカルの新しい生成反応が見出されたので、今まで解明できなかった夜間大気中における IOx ラジカルの存在を説明できることとなった。

第7章では、新しいラジカル-ラジカル反応として提案されている $\text{IO} + \text{CH}_3\text{O}_2$ の反応速度定数を大気条件下で決定し、生成物分岐比の考察を行った。また、 $\text{IO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ と $\text{IO} + \text{CF}_3\text{O}_2$ の反応速度定数も決定した。これらの速度定数を比較したところ $\text{IO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ が最も大きいことがわかった。その結果に基づくと、これらのラジカル-ラジカル反応は、対流圏ヨウ素サイクルでは重要な役割を果たすことが明らかになった。

第8章と9章では、 $\text{CH}_3\text{I}-\text{Cl}$ など比較的弱い結合を持つ錯体の光吸収スペクトルを気相においてはじめて測定した。この錯体生成の温度依存性を定量的に求め、「アダクト生成温度」を新たなパラメーターとして定義した。このパラメーターは、結合エネルギーと直接関連するものである。また、これらの錯体は電荷移動錯体であることを明らかにした。これらの錯体の反応性として、室温近くでは酸素分子と反応しないことを見出し、実大気での分解寿命は熱分解によって支配されていることを確認した。

第10章では、 Cl 原子とジメチルスルフィド (DMS) の反応についての実験結果を述べた。すなわち、 $\text{Cl} + \text{DMS}$ の反応

速度定数を大気条件下で決定した。また $\text{CH}_3\text{S}(\text{Cl})\text{CH}_3$ 錯体の大気条件下の分解寿命は熱分解過程が決めていることを見出した。

第11章には、本論文のまとめが述べられている。

以上、本論文は、地球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。

論文審査の結果の要旨

本論文は、成層圏と対流圏における大気化学ハロゲンサイクルについての反応と分光の実験結果をまとめたものである。得られた主な成果は以下の通りである。

- (1) $\text{Cl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{ClOO}$ の平衡定数を決定した。今回得られた速度定数は理論計算で求められたデータとよく一致した。また、 $\text{ClOO} + \text{NO}$ の反応速度定数を、はじめて決定した。この速度定数は、これまでに知られているペロキシラジカル類と NO の反応の中では最も大きいものであり、その原因は $\text{Cl}-\text{O}_2$ の結合の弱さによるものと考察している。また生成物の分岐比を決定し、 NO_2 が生成することを見出した。
- (2) CH_2I や CH_3CHI と O_2 の反応から、 IO ラジカルが生成する新しい反応経路を見出した。また、 $\text{IO} + \text{CH}_3\text{O}_2$ の反応速度定数を大気条件下で決定し、この反応が新しい対流圏ヨウ素サイクルとして極めて重要に働くことを明らかにした。
- (3) $\text{CH}_3\text{I}-\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{S}(-\text{Cl})\text{CH}_3$, $\text{Cl}-\text{Cl}_2$ などの弱い結合を持つ錯体の吸収スペクトルを気相においてはじめて測定した。また $\text{CH}_3\text{I}-\text{Cl}$ や $\text{CH}_3\text{S}(-\text{Cl})\text{CH}_3$ 錯体の実大気条件下の分解寿命は熱分解過程が決めていることを見出した。これら Cl 錯体の生成を、 Cl 原子の大きな電子親和力に基づいて説明している。

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、實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認める。また平成18年6月27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。