審査の結果の要旨

論文提出者氏名 菅野望

本論文は「近赤外吸収分光法によるヒドロペルオキシラジカル自己反応の速度論的研究」と題し、大気化学及び燃焼化学において重要となるヒドロペルオキシラジカル自己反応の水添加効果について反応速度論的な知見を得ることを目的とし、6章からなっている。

第1章では、既往の研究をまとめた上で、これまでに推定されているヒドロペルオキシラジカル自己反応速度の水による促進機構を説明し、この機構に関する具体的な情報が少なく、反応素過程の検討が必要であることを指摘している。特に従来ヒドロペルオキシラジカルの検出に用いられる第二電子励起状態への電子遷移を利用した紫外吸収分光法ではヒドロペルオキシラジカルの選択的な検出は難しかったが、第一電子励起状態への振電遷移を利用した近赤外吸収分光法により水錯体と区別したヒドロペルオキシラジカルの選択的な検出が可能になるとしている。

第2章では、本研究の実験において採用した周波数二重変調分光法、多重反射セルなどの原理について簡潔にまとめ、本論文の目的にあわせて設計・製作した実験装置の概略についてまとめている。

第3章では、実際に製作した実験装置の性能評価について述べている。ヒドロペルオキシラジカル、重水素化ヒドロペルオキシラジカルの過渡変調スペクトル及びヒドロペルオキシラジカル自己反応の主生成物である過酸化水素の吸収スペクトルを測定し、適切なレーザー周波数を選択することでヒドロペルオキシラジカルと過酸化水素をそれぞれ独立に測定可能であることを示している。また、ヒドロペルオキシラジカルの検出限界を見積もり、実験条件の選定を行っている。

第4章では、ヒドロペルオキシラジカル過渡変調スペクトルの窒素、水分圧依存を測定した結果が述べられている。ヒドロペルオキシラジカルの吸収線の窒素及び水による圧力幅の増加から、圧力広がり係数を測定し、窒素について既往の報告との比較を行っている。水による圧力広がり係数は本論文において初めて測定され、窒素による圧力広がり係数よりも大きいとしている。このことから、窒素により希釈された全圧一定の条件において水を大量に添加した際、吸収線幅が増大し、ヒドロペルオキシラジカルの定量には変調信号強度ではなく吸収ピーク面積を評価する必要があることを示している。測定された圧力広がり係数をもとに、回転緩和を伴う衝突の衝突断面積を評価し、ヒドロペルオ

キシラジカルの圧力広がりにおいて、窒素の場合は双極子—四重極子相互作用が、水の場合には双極子—双極子相互作用が支配的であると結論している。また、水を添加した実験における吸収ピーク面積の変化から、250–350 Kにおけるヒドロペルオキシラジカル—水錯体生成の平衡定数を見積もっている。熱力学第二法則による解析により得られた水錯体生成反応の反応エンタルピー (-31 kJ mol^{-1}) は水素結合エネルギーの二倍程度であり、このことからヒドロペルオキシラジカル—水錯体は、量子化学計算により予測されているような水素結合を二つ有する五員環構造であることを示唆している。

第5章では、ヒドロペルオキシラジカル自己反応速度の水による促進効果について検討している。ヒドロペルオキシラジカル自己反応速度の水による促進機構として水錯体の生成とヒドロペルオキシラジカルと水錯体の反応を仮定し、第4章において得られた水錯体生成反応の平衡定数を用いて、ヒドロペルオキシラジカルと水錯体の反応速度定数を297–350 Kにおいて見積もっている。得られた速度定数は水が存在しない系のヒドロペルオキシラジカル自己反応速度定数に比べ一桁程度大きく、水錯体の生成と後続反応によりヒドロペルオキシラジカル自己反応が促進されるとしている。本研究で得られた平衡定数を用いて対流圏大気中のヒドロペルオキシラジカル—水錯体の存在量を見積もり、下部対流圏大気化学においてヒドロペルオキシラジカル—水錯体の反応が重要となる可能性があるとしている。

第6章は研究の総括であり、測定により得られた知見と未解決の問題点を整理し、今後の展望を述べている。ヒドロペルオキシラジカル自己反応の水による促進効果に関して更なる検討を進めるためには、生成物である過酸化水素の収率を定量的に評価することが重要であるとしている。

以上要するに、本論文はヒドロペルオキシラジカル自己反応速度の水による促進機構を理解する上で重要な反応素過程の詳細を近赤外吸収分光法によるヒドロペルオキシラジカルの選択的な検出により明らかにして、ヒドロペルオキシラジカル—水錯体の平衡定数、ヒドロペルオキシラジカルと水錯体の反応性に関して信頼できる新しい知見を加えたものであり、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。