

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 須磨航介

オゾン層破壊、地球温暖化、大気環境汚染などは現代の科学に課せられた重要な問題と考えられ、関連する研究が積み重ねられている。これらの問題に大気中に微量に存在するラジカル種が大きな役割を果たしていることは様々な研究で明らかになっているが、大気反応中で重要性が指摘されているにもかかわらず、未だにその構造、電子状態などの分かっていないラジカル種も多い。本論文では、このように大気化学で重要ではあるが、未知のラジカル種をフーリエ変換マイクロ波分光法と、それにミリ波、マイクロ波光源を組み合わせることで新たに開発した 2, 3 重共鳴分光法を用いて検出し、それらの構造、電子状態、あるいは分子内の運動ダイナミクスを明らかにしたものである。

論文は全体で 9 章からなり、第 1 章は一般的な導入に当てられている。ここでは大気反応における、特に酸素を含むラジカル種、あるいはラジカル錯体の重要性が指摘され、それらの純回転スペクトルを観測することの意義が述べられている。第 2 章は実験装置の説明に当てられている。ラジカル種の純回転スペクトルの観測に用いたフーリエ変換マイクロ波分光法と、本論文の研究と並行して開発された、2, 3 重共鳴分光法の詳細が説明されている。また、酸素を含むラジカル種の効率的な生成の鍵となった、パルス放電ノズルと、試料系の説明がなされている。

第 3 章から第 8 章までが個別のラジカル種、ラジカル錯体の実験、解析と得られた結果に基づく議論に当てられている。第 9 章は、このようなラジカル種の純回転スペクトルの解析に必要なハミルトニアンとその行列要素がまとめられている。

第 3 章は、過酸化ハロゲンラジカル ClOO と BrOO の純回転スペクトルの検出とその結果の議論に当てられている。Cl や Br などのハロゲン原子はフレオンの光解離によって生じ、オゾン層破壊の中心的な役割を果たす重要な元素である。これまでオゾン層破壊のメカニズムは、主として ClO 、 BrO ラジカルの関与を中

心に議論されてきていたが、それだけでは不十分であり、上記過酸化ラジカル種も重要な役割を果たしていることが指摘されていた。しかしながら、これまで実験データが乏しく、実際に大気化学中でこれら過酸化ラジカルがどのような役割を果たしているのか不明であった。本研究結果は、これらのラジカル種の特異な分子構造を明らかにしただけではなく、大気中でのこれらのラジカル種の検出の可能性を開いた点で重要である。

第4章は、3酸化ラジカル種であるHOOOの純回転スペクトルに関する結果に当てられている。このラジカルはOHと酸素分子の結合したラジカル種で、大気反応中でのOHラジカルの存在形態、反応性に重要な影響を与えている可能性が指摘されている。また、これは酸素原子が鎖状に3個連なった分子種であるが、このような分子種の存在はこれまでほとんど知られておらず、酸素原子の作りうる分子の新しい可能性を開くものである。本研究では、このラジカルの純回転スペクトルを初めて観測し、このラジカルが多くの理論計算の予測に反してトランス型の最安定構造を取ること、OHとO₂の結合は極めて弱く、水素結合並みの結合エネルギーしか持たないこと、OH+O₂の反応には反応障壁が無く、大気中のOHラジカルは酸素分子と結合し、一定量がHOOOとして存在している可能性が高いことを明らかにした。

第5章は、HOOOHの純回転スペクトルの観測に関する結果に当てられている。第4章の実験で水と酸素の混合気体の放電でHOOOラジカルが生成していることが確認されたことを受け、同じ系の中に閉殻分子であるHOOOHのスペクトルを同定することに成功した。これは、過酸化水素の酸素がもう一つ伸びた分子で、古く19世紀よりその存在の可能性が指摘されていたものである。本研究で初めて気相の明確なスペクトルを観測することができた。得られた結果から、この分子がC₂の対称性を持つトランス型の最安定構造を持つことが明らかになった。

第6, 7章は、これも大気反応で重要な役割を果たしているHO₂ラジカルを含むラジカル錯体の検出に関する結果が記述されている。第6章は、HO₂ラジカルを含む錯体の予備的な研究として行ったAr-HO₂ラジカルの結果に当てられている。第7章は、その結果に基づき観測したHO₂-H₂Oラジカル錯体の結果が記述されている。HO₂ラジカルと水分子との錯体は、大気化学で重要な役割を果たすと指摘されていたもので、その分光学的検出が待たれていたものである。本研究では、初めてその存在を明らかにし、錯体の構造を決定することができた。

また、観測されたスペクトルの核スピン分裂のパターンからこの錯体が興味深い内部運動をしていることを明らかにした。

第8章は、6, 7章のラジカル錯体の予備的な研究として行った希ガスとSHラジカルとの錯体の純回転スペクトルの観測と、それに基づく精密な分子間ポテンシャルの決定である。本研究では希ガスとしてKrとNeを取りあげ、すでに研究の行われていたArの系と比較した。とくにNe-SHの系は分子間相互作用が弱く極めて特異なエネルギー準位構造をしていることが明らかになった。

このように、本研究は興味深い一連のラジカル種、ラジカル錯体を取り上げ、その詳細を明らかにしたもので、その学術的な価値は極めて高いと評価できる。なお、これらの研究結果は、すでに7報の論文(うち6報は公表済み、1報が掲載可)として公表されている。第3章から8章まで内容は、遠藤泰樹、住吉吉英氏(第6章の内容はさらに舟戸渉氏)との共同研究であるが、いずれも提出者が主体となり実験、解析、考察を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断した。

よ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。