

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 加藤かおる

オゾン層破壊、地球温暖化、大気環境汚染などは、現代の科学の解決すべき重要な課題であり、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が様々な研究で明らかになっている。しかしながら、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重共鳴分光法とを用いて検出し、それらの構造、および分子内の運動ダイナミクスを明らかにしたものである。具体的に本論文で取りあげた系は、メチル基を持つラジカル種 CH_3CO 、 CH_3OO 、 CH_3SO である。これらの分子種は、いずれも大気化学で重要であるのみならず、メチル基の内部回転を持つラジカルとして、分光学的興味も大きなものである。ラジカルであることによる不対電子の存在と、メチル基の内部回転との相互作用の解明は、このようなラジカル種の研究が未だに全く報告されていないことから、極めて価値の高いものである。

論文は全体で7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、当該ラジカルのスペクトル観測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。さらに、メチル基の内部回転を持つラジカル種としての分光学的重要性が論じられている。第2章は実験装置の説明に当てられている。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重共鳴分光法の詳細が説明されている。また、研究対象としたラジカル種の生成・検出の鍵となった、パルス放電ノズルと試料系の説明がなされている。第3章では、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理論的な取り扱いがまとめられている。内部回転を持つ分子のスペクトルの解析法が

概観された後、本論文で用いた解析法、不対電子が存在する場合の回転・内部回転のハミルトニアンが説明され、エネルギー準位の計算法が示されている。第4章から第6章までが個別のラジカル種の実験、解析と、そこから得られた結果に基づく議論に当てられている。第7章では、本研究で観測・解析した3つのラジカル種相互、さらに類似分子との比較を行い、これらのラジカル種の特異性を論じている。以下、個別のラジカルについて説明する。

第4章は、 CH_3OO ラジカル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。このラジカルは、本論文の研究の中で最も詳しく研究されたもので、フーリエ変換マイクロ波分光法で観測可能なすべての純回転遷移と、それらの純回転遷移をモニターとして観測可能な2重共鳴遷移をほとんど観測し、詳細なエネルギー準位構造を明らかにした。本論文で取りあげているラジカルはすべて、内部回転による分裂の他に不対電子による微細相互作用分裂、3つの等価な水素核による超微細分裂が存在するため極めて複雑なスペクトル示すが、2重共鳴分光法の適用により個々のスペクトル線の明確な帰属を与えることができた。また、スペクトル中にはエネルギー準位の偶然縮退による大きな摂動や、内部回転と分子の非対称性との微妙なバランスに起因する禁制遷移なども観測された。これらの詳細な解析の結果、数多くの分子定数を精密に決定した。

第5章は、 CH_3OO の二つの酸素のうちの一つが等原子価原子である硫黄に置き換わった CH_3SO ラジカル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。 CH_3OO および CH_3SO は、それぞれ HOO および HSO ラジカルの水素がメチル基に置換したラジカルと考えられる。後者の二つのラジカルが大気化学、燃焼反応などでともに重要視されていることから、それらの構造、反応性などがこの二つを対比して論じられている。そのことに対応して、それらのメチル置換ラジカルがペアとして観測されたことの意義は大きい。このラジカル種に関しては、観測された遷移の本数が CH_3OO に比べまだ少なく、純回転スペクトルの観測から決定可能なすべての分子定数を決定するまでには至っていないが、 CH_3OO との比較を行いうるだけのデータを得ている。

第6章は、 CH_3CO ラジカル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。このラジカルはメチル基を持つラジカルとして最初に純回転スペクトルが観測されていたもので、本論文の一連の研究の端緒となったものである。本論文の研究では、ミリ波領域の遷移を2重共鳴分光法により新たに

観測した。

第7章は、これらのラジカルの比較を通じてメチル基を持つラジカル種の特異性を明らかにしている。特に、類似なラジカルである CH_3OO や CH_3SO とそれに対して基底状態の電子状態の異なる CH_3CO との比較は興味深い。また、メチル基が水素に置換した HOO 、 HSO 、 HCO との比較は、これらメチル基を持つラジカルの特徴を理解する上で意義がある。

このように、本研究は、これまでほとんど研究例のないメチル基の内部回転を持つ一連のラジカル種を取り上げ、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、これらの研究結果のうち、第6章のうち一部は1報の論文（印刷中）として公表されている。第4章から6章まで内容は、遠藤泰樹、住吉吉英、廣田榮治との共同研究（第6章の内容に関してはその他に大島康裕、溝口麻雄との共同研究）であるが、特に4，5章の内容は論文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。