

## 論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 吉川 敬

近年、オゾン層破壊、地球温暖化、酸性雨などの大気環境汚染など大気化学に関する地球規模の問題が大きな注目を集め、現代の科学の解決すべき重要な課題となっている。そのため、これらの問題に関連する多くの研究が積み重ねられているが、そこ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、様々なラジカル種をフーリエ変換マイクロ波分光法と、可視・紫外域のレーザー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。大気科学との関連から本研究で取りあげた系は、硫黄を含むラジカルである  $\text{HSO}$  と塩素分子  $\text{Cl}_2$  である。前者は大気中に放出された硫黄化合物が順に酸化され、最終的には硫酸となり、酸性雨の元となる化学反応過程の中間体として重要な分子である。後者は、それ自身は安定な分子であるが、反応活性な電子励起状態の詳細を明らかにしたものである。また、気相中の不安定分子の分光学的な研究が重要な寄与をする分野として、星間化学がある。星間空間中で検出される可能性のある反応中間体としては、長い炭素鎖を持つものが重要である。そのような候補分子として、論文提出者は、 $\text{NC}_3\text{O}$ 、 $\text{C}_3\text{Cl}$ 、 $\text{C}_3\text{F}$  を取り上げ、それらの詳細な分光学的研究を行った。

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。ここでは大気化学や星間化学における、当該ラジカルのスペクトル観測の重要性が指摘され、それらの分光学的研究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おり、可視・紫外域の電子スペクトルの観測に用いられたレーザー分光法と、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、それを用いた不安定分子種の生成法の

説明がなされている。第3章から第7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。以下、個別の結果について説明する。

第3章は、 $\text{Cl}_2$ 分子の電子スペクトルの検出と、その結果の議論に当てられている。当初、塩素を含む不安定分子種の検出を試みて塩素を含む混合気体の放電生成物のスペクトルを観測しており、その中に観測されたものである。215から272 nmの領域に渡り、塩素を含む分子（例えば $\text{CCl}_4$ ）の放電生成物として観測されたスペクトルが、最終的には、 $\text{Cl}_2$ 分子の準安定状態からの電子遷移に帰属された。この研究により、これまで明らかにならなかったこの分子の高い電子励起状態の詳細を明らかにすることができた。

第4章は、硫黄を含む不安定なラジカル種、 $\text{HSO}$ の電子スペクトルの観測と、その結果の議論に当てられている。このラジカルは、20年あまり前に、可視域のスペクトルがレーザー分光法で観測されていたが、観測された波長領域に限られたものであった。本研究では可視域の広い範囲にわたってスペクトルを観測し、その全体にわたって詳細な解析を行い、このラジカルの特徴を明らかにした。

第5章は、星間分子としての存在が期待される炭素鎖ラジカルの一つである $\text{NC}_3\text{O}$ のレーザー分光の結果である。可視域のレーザー励起スペクトルはすでに先行研究により観測されていたが、本研究では、励起状態からの蛍光の分光により電子基底状態の振動構造を明らかにし、理論計算の結果と比較した。その結果、このラジカルは基底状態で非直線構造を取ることを明らかにした。

第6章は、これも炭素鎖分子の一つである $\text{C}_3\text{Cl}$ の純回転スペクトルの観測と、その結果の解析、議論にあてられている。 $\text{C}_n\text{Cl}$ の分子式を持つ一連の炭素鎖ラジカルは、特に炭素数が偶数のものは非常に低い電子励起状態を持ち、状態間に強い振電相互作用があることが知られている。奇数の場合は、これまで実験データがなく、その構造も不明であったが、本研究では初めて $\text{C}_3\text{Cl}$ のスペクトルを観測し、その構造がわずかに非直線であること、偶数の炭素のそれとは、電子構造が大きく異なることを明らかにした。

第7章は、上記の塩素がフッ素に置換されたラジカル種である $\text{C}_3\text{F}$ ラジカルの純回転スペクトルの観測、解析、議論にあてられている。結果を $\text{C}_3\text{Cl}$ のそれとの比較を行い、その分子構造や電子状態、化学結合様式などの類似点や相違点を議論している。

このように、本研究は、大気化学や星間化学で重要と考えられている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3章と第5章の内容は、各1報の論文としてすでに印刷公表されている。第4章と第6章の内容も、それぞれ1報の論文として投稿され、現在印刷中である。さらに第7章の結果についてもすでに投稿済みである。これらの結果は、遠藤泰樹、住吉吉英、との共同研究（第5章の内容に関してはその他に星名賢之助、高田英之との共同研究）であるが、ほとんどすべて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。