

論文の内容の要旨

論文題目 対流圏微量気体計測と気液界面不均一反応に関する研究

氏名 坂本 陽介

「対流圏微量気体計測と気液界面不均一反応に関する研究」と題された本論文は対流圏微量気体計測と気液不均一反応に関する研究を纏めたものである。第一章では序論として研究背景および研究目的について、第二章では各研究に用いた計測手法について、第三章、第四章および第五章では亜酸化窒素(N_2O)、 HO_2 、ハロゲンそれぞれについて行った環境動態把握のため必要とされる基礎的な研究について述べた。第六章では全体の総括および今後の展望を述べた。

第一章では序論として研究背景および研究目的について述べた。対流圏化学の研究は対流圏での大気プロセスの理解を目的としている。対流圏は地表から 8-18 km までの高度の領域であり、人間活動は対流圏化学に直接的な寄与を持ち、地表に住む生物に直接影響を与える事が知られている。そのため、人間活動の影響を評価する事は重要であり、従って対流圏化学を理解する必要がある。対流圏の化学の中で特にオゾンの光化学は、大気の酸化能力に大きく寄与する重要な化学プロセスであり、人間活動の評価のためには十分に理解されなければならない。亜酸化窒素(N_2O)、 HO_2 、ハロゲンはそれぞれオゾンの光化学に寄与を及ぼす事が知られており、その環境動態の把握が望まれている。そのため、筆者は微量気体計測手法を応用し、 N_2O 、 HO_2 、ハロゲンそれぞれについて環境動態把握に必要とされている基礎的な研究を行った。

第二章では各研究に用いた計測手法について述べた。本研究では微量気体計測手法として、中赤外吸収分光法および電子衝突イオン化四重極質量分析法を用いた。中赤外吸収分光法は直接検出が可能であり、定量性、選択性が高く、自動連続計測へ応用し易いという特徴があり、様々な化学種の観測手法に用いられている。一方、質量分析法は多成分検出が可能であり、反応機構の解明に適していると言える。

第三章では亜酸化窒素ガス計測手法の開発について述べた。 N_2O は強い放射強制力を持ちその温暖化効果により大気の色度に影響を及ぼすため、また、成層圏においてオゾン減少に大きく寄与するため、対流圏での光化学に間接的な影響を持ち、そのため、 N_2O の観測は

対流圏化学の予測に重要な意味を持つといえる。大気 N_2O 濃度の観測には現在キャニスターサンプリングを通じた電子捕獲検出型ガスクロマトグラフィーが一般的に用いられている。しかしサンプリング操作を伴うため、人手がかかることや、時間分解能を上げる事が難しい点や、自動連続測定が難しいと言った難点がある。中赤外吸収分光法を用いた N_2O 計測装置はその特性より高分解能な自動連続計測に適している。 N_2O は中赤外領域に大気観測の主な干渉物質である水の干渉をほとんど受けない $2\nu_1$ バンドに帰属される吸収帯を持つため、その領域での N_2O 計測装置の開発が期待されている。しかし、安定したレーザーの欠如や、吸収断面積が小さいと言う難点がある。近年、安定した中赤外光源である QPM-LN 素子を用いた差周波中赤外光源が ν_1 吸収帯領域で利用可能になり、その応用が期待されている。また、吸収断面積の小ささは、高感度計測手法との組み合わせにより克服する事が出来る。本研究では、大気 N_2O 濃度自動連続測定装置の開発を目的として、差周波発振中赤外光を用いた中赤外吸収分光法と、高感度計測手法である二次変調成分検波型波長変調分光法(WMS)を組み合わせた N_2O 計測装置の開発を行った。

測定には N_2O の $2\nu_1$ バンド R26 枝に帰属される 2583.39 cm^{-1} の吸収線を用いた。 N_2O 混合比は $1.2 \sim 4.0 \text{ ppmv}$ の間で変化させ、検量線を決定し、それより 75 ppbv の検出限界($S/N = 1$)を得た。更に、装置の安定性を評価するために、30分間の自動連続測定を行った。30分の測定で約 60 ppbv の信号強度の偏差を得た。また、室内空気中に含まれる N_2O 計測を達成した。

第四章では HO_2 ラジカル吸収線強度の決定について述べた。 HO_2 の反応は対流圏大気化学においてサイクル反応の停止反応として働く重要な中間体の一つである。そのため、観測による環境動態の把握が望まれている。 HO_2 は、吸収断面積が大きく選択性の高い基本音振動遷移に帰属される吸収を中赤外領域に持つため中赤外吸収分光法は HO_2 を直接検出手段として有効であり、現在中赤外吸収分光法を用いた衛星観測、地上観測の開発が進められている。観測に必要な吸光度と吸収物質の濃度の変換のための分光パラメータとして吸収断面積がある。吸収断面積の精度は観測値の精度に直結するため非常に重要であるが、これまで中赤外領域における安定したレーザーの欠如のため、精度良く測定する事が困難であった。近年 $\text{HO}_2 \nu_3$ バンド (1065 cm^{-1}) の領域で安定した中赤外光源として量子カスケードレーザーが利用可能になり、その応用が期待されている。そこで本研究では、観測に必要な分光パラメータの決定を目的とし、中赤外量子カスケードレーザー (QCL) を用いた吸収分光法による $\text{HO}_2 \nu_3$ バンド $13_{1,13} \leftarrow 14_{1,14}$, F_1 吸収線の吸収断面積の測定、および ν_3 バンド強度決定を行った。

測定では $\text{Cl}_2 / \text{CH}_3\text{OH} / \text{O}_2$ 反応系を用いて HO_2 を生成した。本研究では決定手法の系統的な誤差を避けるため、三つの異なる手法(1: Cl_2 分解量からの見積もり、2: HO_2 減衰解析による見積もり、3: メタノール吸収線との比較による見積もり)によりそれぞれ吸収断面積を測定した。また吸収断面積決定の際に、メタノールの吸収線の干渉、他の HO_2 の吸収線による干渉を補正してある。三つの異なる手法により得られた値は良い一致を示しており、系統的誤差が小さ

い事が示された。得られた絶対吸収断面積をスペクトルシミュレーションを用いてバンド強度へと変換した。本研究で得られたバンド強度は $21.6 \pm 4.6 \text{ km mol}^{-1}$ となり、量子化学計算の結果 (26.5 km mol^{-1} , B3LYP/aug-cc-pVQZ) と良い一致を示した。

第五章ではハロゲン不均一反応機構の研究について述べた。塩素によるオゾンホール生成メカニズムに代表されるように、ハロゲン化学種は反応性が高く、地球大気化学に大きな影響を持つことが報告されてきた。特に近年、地表の7割を占める海洋境界層においてもハロゲン化学の影響が無視できない事が近年報告されている。しかし、海洋境界層におけるハロゲンの生成メカニズムにはいまだ未知の部分が多く、現在従来考えられているヨウ素の放出源のみでは観測値の30%程度しか再現できない。したがって、海洋境界層上でのヨウ素の未知の生成メカニズムの解明は大気化学において注目を集めている分野の一つであると言える。筆者は先行研究として、オゾンとヨウ素イオンの IOOO^{\cdot} を反応中間体とする気液界面不均一反応によるヨウ素の放出機構を提案した。そこで本研究では、オゾンとヨウ素イオンとの気液界面不均一反応機構の解明の一環として、質量分析法を用いて生成物の多成分検出を行った。また、量子化学計算を用いた反応中間体 IOOO^{\cdot} の存在の確認を行った。更に実際の大気における不均一反応場にはヨウ素イオン以外のイオンも同時に存在しているため、本研究では対流圏不均一反応場中に含まれていると報告されている Fe^{3+} を添加し、生成物への影響を測定した。

実験ではヨウ化ナトリウム溶液を入れた反応室内にオゾンを導入し、反応生成物を界面近傍で質量分析器に導入し測定した。オゾンは無声放電により生成した。試料のイオン化には電子衝突イオン化法を用いた。質量スペクトルより I_2 の放出のみが確認され、先行研究による反応機構が確認された。また、量子化学計算を用いて、 IOOO^{\cdot} の構造、および生成エネルギーを見積もった。計算に用いたレベルはOに対してはB3LYP / 6-311++G(d,p)を、Iに対してはB3LYP / 6-311G(d,p)を用いた。また、計算にはIEFCMモデルを用いたSCRF理論により水の溶媒和を加味している。計算結果は IOOO^{\cdot} の存在を示唆しており、また熱的に安定である事を示している。

ヨウ素イオンとオゾンの気液界面不均一反応に Fe^{3+} を添加し測定を行った。結果としてヨウ素放出量の増加が見られた。この結果より Fe^{3+} を含む触媒的反応が予想される。ヨウ素放出の増加を促す上記添加効果は、対流圏のハロゲン化学にとって重要であると考えられるため、電子スプレー質量分析法など他種測定法を用いた測定を行い、ヨウ素放出増加のメカニズムの詳細を得る必要がある。

第六章では総括および今後の展望について述べた。大気化学の理解、特に対流圏化学は我々の生活と密接しており、人間活動が地球規模となり無視できない現在では人間活動の大気化学への影響を見積もる必要がある。実地観測やモデル計算はその見積もりの中心的役割を担うが、それらの土台として測定装置の開発や、反応測定、物理化学パラ

メータの測定など実験的アプローチは不可欠である。本研究では対流圏化学理解の上で、重要な物質である N_2O 、 HO_2 、ハロゲンのそれぞれについて実験的アプローチを用いた研究を行った。本研究により得られた、測定装置の性能、分光パラメータ、反応機構は対流圏化学の理解に大いに役立てられると考えられる。今後の展望として、測定装置の感度向上や、本研究で得られた分光パラメータを用いた反応速度の測定、反応機構の更に詳細な研究により、対流圏化学の理解を深める事が出来ると考えられる。