

審査の結果の要旨

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」と題した本論文は、対流圏化学において重要である微量気体の新規計測手法の開発とハロゲン化合物の気液界面不均一反応の理解を目的として行われた研究の結果をまとめたものであり、全6章より構成されている。

第1章は序論であり、本論文で対象とした亜酸化窒素ガス(N_2O)およびヒドロペルオキシラジカル(HO_2)の大気計測の重要性を述べた上で、計測手法の確立および分光データの取得を目指すとしている。続いて、対流圏化学におけるハロゲン化合物の気液界面不均一反応機構を示し、現状の問題点を提起したうえで、研究目的と本論文の構成が述べられている。

第2章では本論文の研究で用いた実験手法について述べている。中赤外吸収分光法に関連して、吸収分光法の基礎としてランベルトベール則、吸収スペクトル線の形状、また、その応用として波長変調分光法について述べている。質量分析法に関して、電子衝撃イオン化法によるイオン化と四重極質量分析によるイオン選別の詳細について述べられている。

第3章では中赤外吸収分光法による N_2O 計測について既往の手法の課題となっている高い時間分解能での自動連続計測を可能とする中赤外分光法を用いた N_2O 観測装置の開発について述べている。周期分極反転 $LiNbO_3$ 素子を用いた差周波中赤外光を分光光源として応用する事で水の干渉影響を受けない $2\nu_1$ バンドを用いた N_2O の検出を行っている。 $2\nu_1$ バンドでの測定は吸収断面積の小ささが問題となるが、その対策として波長変調分光法とヘリオット型多重反射セルを用いてその問題に対応しており、装置の高い安定性および時間分解能が示されている。感度に関しては参照セルの使用や直接発振中赤外光源を用いる事による感度向上により大気計測への応用が可能であるとの展望を示しており、高い時間分解能と安定性を持つ N_2O 大気観測装置の足がかりを示している。

第4章では中赤外吸収分光法を用いた大気 HO_2 観測に必要な中赤外領域における吸収断面積および吸収バンド強度の測定結果について述べている。量子カスケードレーザーを用いて水の干渉が最も小さく観測に適している ν_3 バンドの吸収スペクトルの測定を行っている。吸収断面積の決定手法に由来する系統的

な誤差を評価するために三種類の手法を用いており、精度の高い値を決定している。吸収バンド強度については量子化学計算との比較を行い、その値の妥当性を確認されている。信頼性の高い分光データの取得によって大気観測データの精度の向上に繋がり、より詳細な HO_2 の大気動態把握が可能になると述べられている。

第5章ではヨウ素の気液界面不均一反応を介した放出機構について検討した結果について述べられている。オゾン-ヨウ素イオン気液界面不均一反応に着目し、質量分析計を用いた多成分計測、および溶媒和を考慮に入れた量子化学計算による反応中間体の安定性の確認、鉄イオンによる反応促進効果の確認を行っている。確認された鉄イオン添加効果はオゾン-ヨウ素気液界面不均一反応の影響がこれまで考えられて来た以上に大きい可能性を示唆している。この結果を考慮に入れた大気モデルシミュレーションを行う事でハロゲン化合物の大気化学への影響のより詳細な把握が出来るようになると述べられている。

第6章では全体の総括及び今後の展望について述べている。総括において、対流圏化学理解のため重要であると考えられる N_2O 、 HO_2 、ハロゲン化合物について、課題とされている自動連続計測装置の開発、分光データの取得、ハロゲン不均一反応機構の解明についてそれぞれ研究を行い、得られた知見、および、今後の課題についてのまとめを述べている。今後の展望として、装置の感度向上による大気 N_2O 観測、信頼性の高い分光データを用いた高精度大気 HO_2 観測、オゾン-ヨウ素イオン気液界面不均一反応を考慮にいれたモデルシミュレーションが述べられ、それらを行う事で、 N_2O 、 HO_2 、ハロゲン化合物について観測やモデルの精度の向上が見込まれ、大気環境動態のより詳細な把握と人間活動の評価に貢献する事ができる旨が述べられている。

以上要するに、本論文は大気化学において重要な役割を持つ N_2O 計測手法の開発、 HO_2 の分光データの測定、気液界面不均一反応によるハロゲン化合物の放出機構の解明といった研究成果を報告している。一連の研究成果は、対流圏における大気化学の理解とその研究分野の進展を促すとともに、地球環境の更なる理解と評価に大きく貢献するものであり、化学システム工学への貢献は大きいと考えられる。

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。