

審査の結果の要旨

氏名 松木 亮

本論文は、「Reactions of Unsaturated Hydrocarbon Radicals Relevant to Soot Formation (すす生成に関わる不飽和炭化水素ラジカルの反応に関する研究)」と題し、燃焼からのすす生成の前駆体である多環芳香族炭化水素 (PAH) の生成・成長過程に関して、素過程の反応速度論的測定と理論的検討、反応機構のサブセットの構築と検証を行ったものであり、全8章からなっている。

第1章は緒論であり、炭化水素燃料の燃焼におけるすす生成のメカニズムを解明することは、高効率かつ低公害な内燃機関を実現するための基礎研究として、燃焼化学の重要な課題であることを述べている。これまでの、すす生成の現象論的研究、反応速度論的研究、反応モデリング研究を調査した結果、PAH生成の律速過程は初期の芳香族環生成反応であると考えられること、不飽和炭化水素ラジカルの再結合反応がその主要な経路であるとされていることを示している。また、非局在化した不対電子を持つプロパルギル、アリル及びベンジルラジカルや、閉殻構造を持つにもかかわらず反応性に富むオルトベンザインは、酸化・分解反応が遅く、芳香族環の生成・成長過程に大きな寄与をする可能性を指摘している。これらを受けて本論文が、芳香族環生成に関わる不飽和炭化水素ラジカルとベンザインの反応機構に関する、速度論的測定と理論的検討、PAH生成過程のモデリングから構成されていると述べている。

第2章は、実験手法と実験装置に関する章である。目的とする反応の速度定数の測定に最適な手法として、パルスレーザー光分解/キャビティリングダウン吸収分光法 (PLP/CRDS 法) を選択し、従来型の装置に比較して反応領域と観測領域の重なりを大きくとることで、感度の向上を図ったことを述べている。また、ラジカルによる近紫外/可視域における吸収を、パルス色素レーザーを用いた CRDS 法によって観測しながら、光分解光と検出光の照射時間をパルスジェネレータによって制御する実験手法と実験結果の解析手法について述べている。

第3章は、本論文で用いた計算手法について記している。不飽和炭化水素ラジカルの再結合反応とオルトベンザインの反応の量子化学計算による反応経路の探索手法と、遷移状態理論、RRKM 理論に基づくマスター方程式解析による反応速度定数の評価手法について述べている。

第4章では、プロパルギル、アリル、ベンジル及びオルトキシリルラジカルの再結合反応に関する、PLP/CRDS法による反応速度定数の測定について述べている。アリル及びプロパルギルラジカルはそれぞれ1,5-ヘキサジエン及び塩化プロパルギルの光分解によって、ベンジル及びオルトキシリルラジカルは、トルエンまたはオルトキシレンとオキサリクロリドとの混合物の光分解によって生成している。ラジカルの濃度変化の追跡によって速度定数を決定しただけでなく、速度定数を系統的に比較することにより、再結合反応速度定数の理解と推定に有用な、いくつかの経験則を導いている。

第5章は、アリルラジカルとプロパルギルラジカル、ベンジルラジカルとプロパルギルラジカルの反応生成物経路の、量子化学計算による検討結果について述べている。PAHの生成で重要とされる温度域(1300-1800 K)では環化反応が進行し、五員環を有する化合物が生成することを明らかにし、この五員環が燃焼雰囲気においては容易に芳香族環へと転化することから、これらの反応が、燃焼における重要な芳香族環生成反応であることを示している。

第6章には、オルトベンザインの熱分解反応、酸素分子との反応、及び不飽和炭化水素ラジカルとの反応に関する、量子化学計算による検討結果が記されている。結果として、オルトベンザインの消費反応としては熱分解と酸素分子との反応が競合して進行すること、また、オルトベンザインと不飽和炭化水素ラジカルとの反応が燃焼中でのPAH生成過程に寄与する可能性を示唆している。

第7章では、トルエンの熱分解からのPAH生成・成長過程に関して、特に二環及び三環化合物の生成過程に注目し、反応モデリングを行った結果をまとめている。不飽和炭化水素ラジカルの関わる環化反応を含む反応モデルを構築することで、既報のトルエン熱分解の質量分析法による実験で観測されているPAHの生成・成長過程を再現することに成功している。また反応経路の解析により、不飽和炭化水素ラジカルの関わる反応が多環芳香族化合物の生成過程に重要な寄与をしていることを明らかにしている。

第8章は結論であり、本論文の成果をまとめるとともに、すす・PAH生成に関する燃焼化学の今後の展望について述べている。

以上要するに本論文は、燃焼からのすす・PAH生成の反応機構の解明に大きく寄与するものであり、燃焼化学および化学システム工学に大きく貢献するものである。

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。