

B-3 地球温暖化に係わる対流圏大気化学の研究

(1) 大気中微量成分の消滅・生成に係わるフリーラジカル反応速度・機構の解明

環境庁国立環境研究所

大気圏環境部

鷲田伸明

大気圏環境部 大気反応研究室

今村隆史・猪俣 敏・奥貫幸夫・古林 仁

平成5-7年度合計予算額 47,395千円 (平成7年度予算額 12,941千円)

〔要旨〕 温暖化の現象解明を対流圏化学の切り口から行う目的で、高感度光イオン化質量分析計の開発とそれを用いたフリーラジカル反応の研究が行われた。

1. フリーラジカルの直接検出とそれを用いたラジカル反応研究を行うための高感度光イオン化質量分析計の装置開発が行われ、完成された装置は従来の世界レベルの装置の約50-100倍の感度を有するものとなり、 RO_2 ラジカルの質量分析計による直接検出をはじめて可能にした。2. RO_2 ラジカルの代表である HO_2 および CH_3O_2 ラジカルの光イオン化質量分析計による直接検出が初めて行われた。さらに対流圏大気化学において重要な上記のラジカルと NO の反応($\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{RO} + \text{NO}_2$ 、 $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ 変換反応)の反応速度が測定され、従来のIUPACやNASAのデータベースに記載されている値が50%修正された。3. アセトアルデヒドの光解離初期過程の研究が光イオン化質量分析計を用いて行われた。特に大気中の OH 、 HO_2 濃度を直接制御している CH_3 と HCO 生成の量子収率の決定が行われた。4. 種々の炭化水素類が大気中に放出されたときに生成する置換メチルラジカル(CH_2X)と酸素分子の反応速度が光イオン化質量分析計を用いて測定された。特に有機ラジカルに種々の置換基がついた場合、反応速度がどのような影響を受けるか(置換基効果)について、ラジカルのイオン化電圧や電気陰性度から反応速度の一般則構築へのアプローチがなされた。5. メタンの酸化反応に係わるラジカル反応、特に $\text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M}$ や $\text{HCO} + \text{O}_2$ の反応の速度の同位体効果(D/H 、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)の研究が光イオン化質量分析計を用いて行われた。

〔キーワード〕 フリーラジカル、光イオン化質量分析計、 HO_2 ラジカル
同位体、反応速度

1. 序

地球温暖化現象は大気中の微量成分の増加(蓄積)がその最も基本的問題である。大気中微量成分は自然及び人為起源からの大気への放出がまずあり、その後大気中で太陽光による光解離、 OH ラジカルなどによる大気中でのラジカル反応を起こし、それによる消滅あるいは新しい二次生成物の生成といった種々の過程のフィルタを通して最終的には安定化合物の蓄積が行われる。これらの過程の解明がいわゆる対流圏化学の中心であり、地球温暖化現象が対流圏の問題である限り、これらの研究なしには温暖化の現象解明は進行しない[文献1]。本研究は地球温暖化の現象を対流圏化学の立場から解明する試みをなすもので、特に大気化学反応に係わる気相反応速度、反応機構の基礎データの測定を行う研究である。基礎データの測定は対流圏大気反応モデルの充

実をもたらし、それによる対流圏の諸々の化学反応過程が解明され、ひいては温暖化の将来予測のためのモデルの強化がなされるのである。

2. 研究目的

大気中の化学反応過程は、非常に多くの素反応過程と呼ばれるプロセスの連鎖によって構成されているが、これらの素反応過程の中には、その反応速度定数が未確定のものが数多く存在する。本研究課題は、こういった未確定の反応のうち、特に地球の温暖化に大きく寄与すると考えられる反応、およびその中間体を洗い出し、その反応速度を決定することを目的としている。ここで対象となる素反応過程のうち殆どのものは、フリーラジカルと呼ばれる非常に反応性に富む中間体の関与するものであるために、このような素反応過程を直接的に研究するためには、これらのフリーラジカルを直接、高感度に検出するための物理化学的手法を用いる必要がある。フリーラジカルを検出するための新たな物理化学的手法の導入、開発を行うことは、本研究課題を推進する上で重要なポイントとなる。従って本研究の課題の一つは、新しい高感度の光イオン化質量分析計を製作し、これまで検出されていない、または検出されていても感度が低く正確な反応速度定数が求まっていない重要なフリーラジカルを直接検出し、その反応速度の測定を行うことである。

3. 研究方法 - 高感度光イオン化質量分析計の開発

光イオン化質量分析計によるラジカル検出は真空紫外光を用いてラジカル($R\cdot$)をイオン化し、質量選別を行い、ラジカルの親イオン(R^+)として検出するものである。質量分析法で広く用いられているイオン化の手段の一つである電子衝撃法を用いてラジカル検出を行う場合、親分子や生成物からのフラグメントイオン化($RX \rightarrow R^+ + X$)がしばしば問題となる。これに対し光イオン化では、イオン化しきい値近傍でのイオン化が原理的に可能であるため、ラジカルのみを選択的に光イオン化して検出できることが多い。この利点を生かし、光イオン化質量分析法は様々なアルキルラジカルの高感度検出とラジカル反応実験に用いられてきた[文献2]。一方アルキルラジカルと酸素分子の反応によって生じるパーオキシラジカル(RO_2)は高感度検出が困難なラジカルであった[文献3]。基本的なパーオキシラジカルである CH_3O_2 及び HO_2 は光イオン化質量分析法によって検出はされているものの、検出感度が低く反応速度の測定への応用は困難であった[文献4]。

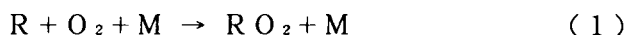
光イオン化質量分析法は赤外吸収法と同程度かそれ以上に一般のフリーラジカル検出に対応できる方法で、しかも赤外吸収法に比べて検出感度ははるかに高い。本研究では、光イオン化質量分析法によるラジカル検出感度を向上させるためにイオン化光源を中心とした改良を行った。イオン化光源としては、マイクロ波放電による希ガス共鳴ランプを用いている。イオン化強度はイオン化室とマイクロ波キャビティの位置に近いほど強くなることが予想される。そこで希ガスの放電位置をイオン化室に出来る限り近づける目的でランプの形状の変更及び真空チャンバーの改良を行った。その結果従来の約1/5にまで近づけることが出来た。更にランプの窓材(MgF_2 及びサファイヤ)を従来の接着剤を用いる方法でなく、12段の段継ぎで窓材を直接パイレックス管に熔着することと、窓材の厚みを極力薄くする(例えば LiF では0.3mm厚)等の工夫により検出感度を従来の50倍以上に向上させることに成功した。その結果例えばこれまで高精度検出が困難で

あった CH_3O_2 ラジカルでは、ラジカルーラジカル反応などの副反応による影響を充分におさえた低濃度条件下で反応速度の測定を行うことが可能となった。

4. 実験結果と考察

(1) ペルオキシラジカル(HO_2 、 CH_3O_2)の検出と NO との反応の研究

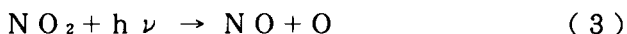
大気中に放出された温室効果気体が、実効的にどの程度温暖化に関与するかは、その気体の大気中での寿命に大きく左右される。このような大気中の寿命を決定する温室効果気体の消滅過程に関しては、その初期過程(多くの場合は大気中の OH ラジカルとの反応)は比較的よく理解されており、反応速度のデータも豊富であるが、有機ラジカルに関与する後続反応過程についての情報は極めて少なく、さらに進んだ研究が必要とされている。本研究課題においては大気中のラジカル反応の最も基本である RO_2 ラジカルと NO の反応をとり上げる。大気中で生成した有機ラジカルは大気中の酸素と反応してすぐに RO_2 ラジカルになる。



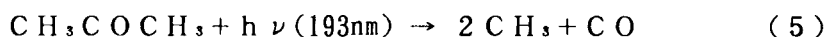
この RO_2 ラジカルは大気中の NO と反応して NO を NO_2 に変換する($\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ 変換反応)。



この変換によって生じた NO_2 は光解離によって酸素原子を放出し、オゾン生成をもたらす。



従って反応(2)は大気中反応において極めて重要な反応である。本研究は高感度光イオン化質量分析計によって、 $\text{R} = \text{CH}_3$ および $\text{R} = \text{H}$ の場合の CH_3O_2 および HO_2 ラジカルを直接検出し、これらのラジカルと NO の反応速度を測定するものである。 CH_3O_2 ラジカルはアセトンの ArF エキシマレーザー(193nm)光分解によってメチルラジカルを生成し、反応管中の大過剰の酸素分子との結合反応によってパルス的に生成した。



O_2 なしの条件で CH_3COCH_3 の光分解を起こさせて、 Kr ランプ(MgF_2 窓; 10.03, 10.6eV)による光イオン化を行うと、 $m/e=15$ に信号が観測された(図1(a))。この結果、 CH_3 の生成が確認された。流通管に O_2 を導入すると反応(6)により CH_3 が減衰する。その時間変化は、 CH_3^+ の信号の時間変化として追跡できる(図1(b))。この条件でイオン化の光源を LiF 窓の Ar 共鳴ランプ(11.62, 11.83eV)にすると、 $m/e=47$ に信号が観測された。この信号の時間変化は図1(c)に示してある。以上の測定結果から、 CH_3O_2 がパルスの(少なくとも反応(6)は1ms以内で完了)に生成されていると結論できる。

NO 存在下における CH_3O_2^+ の信号の減衰速度はいつでも 25s^{-1} 以下であった(図1(c))。 NO を流通管に導入すると、反応(7)による減衰が観測された。



典型的な CH_3O_2^+ イオンの減衰の時間変化は図1(d)に示してある。実験は通常 $[\text{CH}_3\text{O}_2]_0 < 3 \times 10^{11} \text{ molecule/cm}^3$ で行ったのでラジカル同士の反応の二次反応の影響は無視できる。反応速度定数は、 NO 大過剰の条件下で CH_3O_2 ラジカルの減少速度の変化を観測することで決定された。図2に NO 濃度を変えたときの CH_3O_2 ラジカルの減少速度の変化を示す。このプロットの傾き

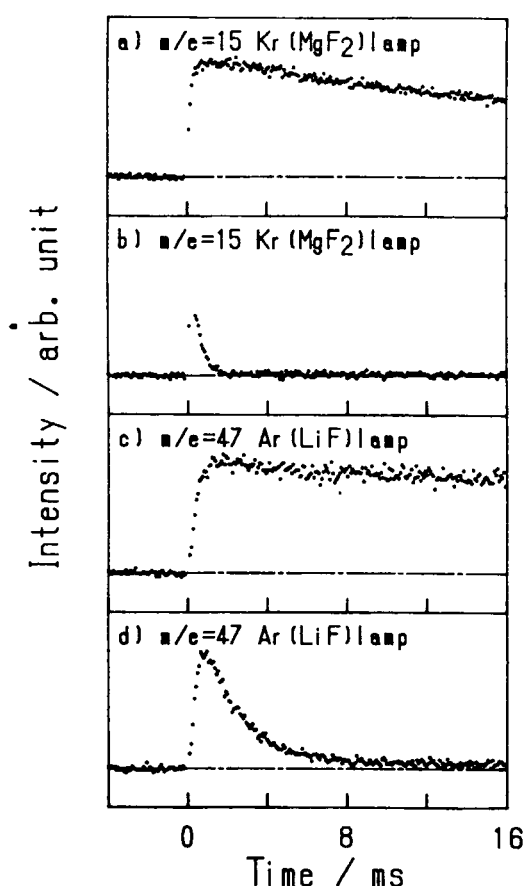


図 1

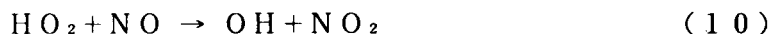
CH₃⁺(m/e=15)及び
CH₃O₂⁺(m/e=47)の
時間変化
a)CH₃⁺, [O₂]=0
b)CH₃⁺, [O₂]=170Pa
c)CH₃O₂⁺, [O₂]=430Pa
[NO]=0
d)CH₃O₂⁺, [O₂]=430Pa
[NO]=0.204Pa

から反応速度定数が決定された。反応速度定数の測定結果は、 $(11.2 \pm 0.5) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ で従来の推奨値 ($7.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)よりも50%大きい[文献5]。従来の測定法は検出感度・選択性において本研究に劣ると考えられるため、本研究により、正確な反応速度定数が得られた。

H O₂ラジカルはNH₃のA r Fレーザー光分解(8)によってH原子を生成し、バッファーガスであるO₂との結合反応(9)によって生成した。



生成したH O₂ラジカルはA r 共鳴ランプを用いてH O₂⁺(m/e=33)として検出した。全圧6 Torrの条件下ではH O₂⁺イオンシグナルはレーザー照射後1 ms以内でピークに達した。反応速度の測定はH O₂ラジカルの初期濃度 $(1 \sim 10) \times 10^{11} \text{ molecule/cm}^3$ の条件で行った。NOを流通管に導入すると反応(10)による減衰が観測された。



解析によって得られた減衰速度kのNO圧依存性(Stern-Volmerプロット)を図3に示す。図3の傾きから室温・全圧6 Torrにおける反応(10)の速度定数として $(6.3 \pm 2.1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の値を得た。反応(10)のこれまでの速度定数の推奨値は $8.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である。これは主として放電フロー・レーザー磁気共鳴法を用いた測定結果が基になっている[文献5]。反応(10)は大気中で多くの微量成分気体の大気寿命を支配するOHラジカルの再生反応として重要である。それ故、レーザー磁気共鳴法以外の高感度検出法を用いた測定による反応速度定

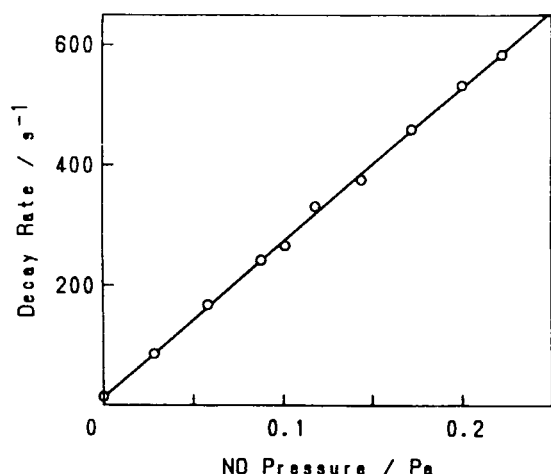


図2 CH_3O_2 ラジカルとNOとの
反応速度定数の決定

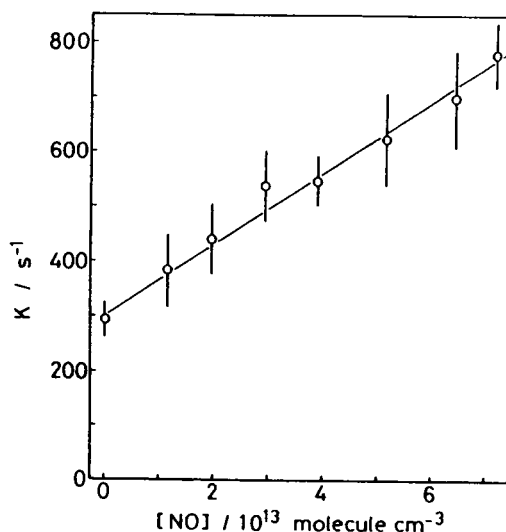


図3 HO_2 ラジカルとNOとの
反応速度の決定

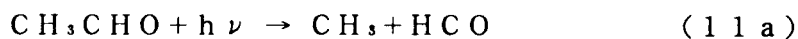
数のクロスチェックが必要である。本研究で用いた光イオン化質量分析法による測定は(1) HO_2 ラジカルのパルスの生成、(2) HO_2 ラジカルの直接・選択的検出、(3)高感度検出(HO_2 ラジカルの初期濃度： $(1\sim 10)\times 10^{11}\text{ molecule/cm}^3$)、等の条件を満足したものである。得られた速度定数は、これまでの推奨値と誤差範囲内で一致した。

(2)アセトアルデヒドの光解離初期過程の研究

アセトアルデヒドは人間活動により大気中に放出された炭化水素がOHラジカル等と大気中で酸化反応して生じる代表的な二次生成物である。大気中に生成したアセトアルデヒドはOHラジカル反応や太陽光による光解離によりさらに反応または分解する。

アセトアルデヒドの紫外吸収スペクトルは吸収が350nm付近まで延びている。従って対流圏においても太陽光により光解離する[文献6]。

アセトアルデヒドは紫外線を吸収して以下の三つの過程で光解離する。



この中で(11a)のHCO生成の収率は大気化学において特に重要である。それはHCOが O_2 と反応して HO_2 ラジカル源となるためである。本研究では紫外線として波長可変の色素レーザーを用い280-350nmの光で CH_3CHO を光解離させ、生成した CH_3 、HCOラジカルを光イオン化質量分析計で直接検出し、過程(11a)の量子収率を決定した。光解離によって生成するラジカルを直接検出・定量するため、波長可変レーザー光分解法と光イオン化質量分析計の組合せによる装置を製作した。光分解用波長可変レーザーとして、YAGレーザー励起色素レーザーの2倍波を用いた。レーザー光は一对の凹凸レンズによってビーム径約 $\phi 13\text{mm}$ の平行光に拡大したのちパイレックス製の反応セル(内径 $\phi 12.5\text{mm}$)中に照射した。光分解レーザー光強度は反応セル下流側に接地したパワーメーターによって常時モニターした。パワーメーターは NO_2 の光分解によって生成するNOの濃度測定によって校正した。 CH_3CHO 吸収断面積の測定はレーザー光の一部を

光源として吸収セル(光路長90.6cm)の前後でのレーザー光強度をフォトダイオードを用いて測定することにより行った。反応セル中に照射されたレーザー光による光分解で生じたラジカル($R\cdot$)は反応セル壁のピンホールからイオン化室にサンプリングされ、光イオン化質量分析計(PIMS)によって R^+ イオンとして検出される。本研究では、 HCO ($IP=8.11\text{eV}$)及び CH_3 ($IP=9.84\text{eV}$)ラジカルは共にKr共鳴ランプ(CaF₂窓、 10.3eV)により光イオン化し、各々 $HCO^+(m/e=29)$ 及び $CH_3^+(m/e=15)$ イオンとして検出した。

HCO ラジカルの検出感度は H_2 のマイクロ波放電によって生成したH原子と H_2CO との反応を利用した放電フロー法及び Cl_2 のレーザー光分解によって生じたCl原子と H_2CO との反応を利用したレーザー光分解法を用いて決定した。2つの方法によって決定された検出感度はよく一致した。参照気体であるNOの検出感度との比として $S_{HCO}/S_{NO}=2.1\pm 0.4$ と決定した。 CH_3 ラジカルの検出感度はCl原子と CH_4 との反応を利用したレーザー光分解法により $S_{CH_3}/S_{NO}=1.7\pm 0.4$ と決定した。

波長可変レーザー光分解-光イオン化質量分析装置を用いて、280~330nmの波長領域で、全圧5.5Torr(N_2)、 CH_3CHO 分圧10~60mTorrの条件で光分解を行い HCO 及び CH_3 ラジカルを検出した。 CH_3CHO の光分解によって生成する HCO 、 CH_3 ラジカルのレーザー光照射直後の信号強度Iは次式で与えられる。

$$I_i = S_i \times I_L \times \eta \times \sigma \times \Phi_i \quad (i = HCO, CH_3) \quad (12)$$

ここでSは検出感度、 I_L は光分解レーザー光強度、 η 及び σ は CH_3CHO の濃度及び吸収断面積、 Φ は生成収率を表す。

まず色素レーザー光照射後の HCO^+ 及び CH_3^+ イオン強度の時間変化を測定し、その解析からレーザー光照射直後の信号強度を求めた。特に(1)で決定したラジカル検出感度を用いてラジカルの生成収率を決定した。

図4に決定した HCO ラジカルの生成収率 Φ_{HCO} (○)及び CH_3 ラジカルと HCO ラジカルの生成収率の比 Φ_{CH_3}/Φ_{HCO} (●)をプロットした。図から測定した波長領域において $\Phi_{CH_3}/\Phi_{HCO}=1$ で

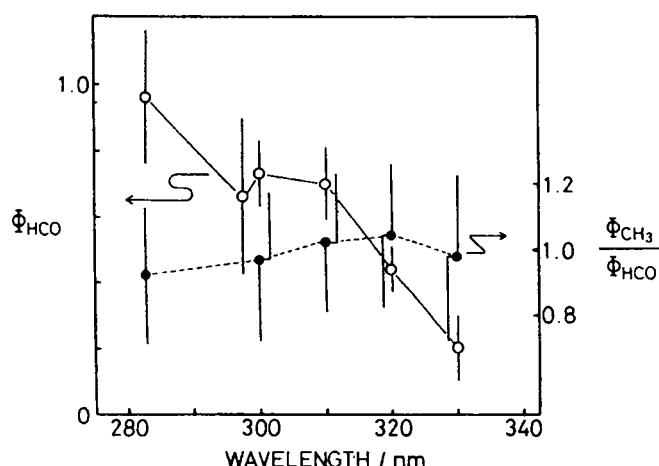


図4
 HCO ラジカルの生成収率(○)及び
 CH_3 、 HCO ラジカルの生成比(●)の
光分解波長依存性

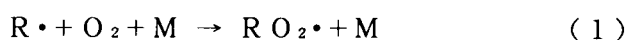
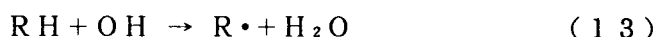
あることが分かる。このことから副反応等の影響を受けることなく反応過程の(11a)の収率 Φ_a ($=\Phi_{HCO}$)が得られていることが分かる。また Φ_{HCO} の波長依存性から、 $\lambda=280\sim 310\text{nm}$ で(11a)の過程が支配的($\Phi_a > 0.6$)であること、320nmより長波長領域で Φ_{HCO} が急激に減少することが

わかった。今回、 HCO 及び CH_3 ラジカルの直接検出・定量によって決定された $\text{CH}_3\text{CHO} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$ 解離の量子収率は Φ_1 は、定常光照射後の安定生成物の定量から(ラジカルの後続反応を仮定して)求められている Φ_2 と誤差範囲内で一致している[文献7]。

以上アセトアルデヒドは太陽の紫外線を吸収して HCO ラジカルを効率よく生成することが分かった。生成した HCO ラジカルは大気中で O_2 と反応して HO_2 ラジカルとなり、 OH ラジカル源となる。

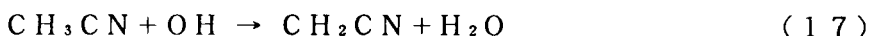
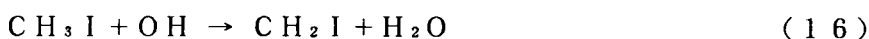
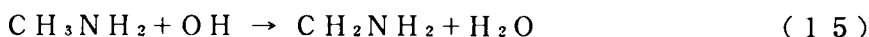
(3)置換メチルラジカルと酸素分子の反応

大気中に放出された種々の炭化水素類は OH ラジカルとの反応により各種のアルキル型ラジカルを生成する。生成したアルキル型ラジカルは大気中では酸素分子と反応して RO_2 ラジカルに変換される。

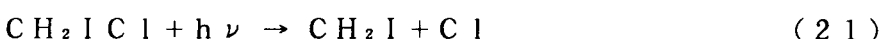
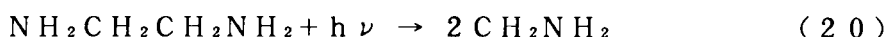


このアルキル型ラジカルと O_2 との三体結合反応に関しては、これまでアルキル、ヒドロキシラジカルについて当研究所において多くの研究がなされ[文献8]、その反応速度がラジカルのイオン化電圧と良い相関があることが指摘されてきた。しかしヒドロキシ($-\text{OH}$)以外の置換基に対してもそのような相関があるか否かについては不明である。

本研究においてはパルスレーザー光分解と光イオン化質量分析法の組合せを用いてメチル基に $-\text{OCH}_3$ や $-\text{NH}_2$ のような電子供与基がついたラジカル(CH_2OCH_3 、 CH_2NH_2)やメチル基に $-\text{I}$ や $-\text{CN}$ のような電子吸引基がついたラジカル(CH_2I 、 CH_2CN)に対し、上記の良い相関性がみられるかどうかを明らかにする目的で研究を行った。これらのラジカルは大気中では以下の反応で生成する生成物である。



パルスレーザー光分解と光イオン化質量分析計の組合せによる反応速度の測定実験法については既に述べてあるのでここでは割愛する。ここで研究されたラジカルは以下の分子の ArF エキシマレーザー(193nm)光分解及び反応で生成した。



例として Xe の共鳴線(8.44eV)でイオン化され、検出された CH_2OCH_3 ラジカル($m/e=45$)のマススペクトルを図5に示す。

この場合親分子であるジメチルエーテル(CH_3OCH_3 , $m/e=46$)は Xe の共鳴線のエネルギーでは光イオン化されないため CH_2OCH_3 ラジカルのイオンのみが検出されている。上記の4種のラジカルは Xe (8.44eV)、 Kr (10.03eV)、 Ar (11.83eV)の各希ガスの共鳴線でイオン化され、レーザーショットに対して親イオンシグナルの立上りが観測され、その減衰速度から以下の反応の

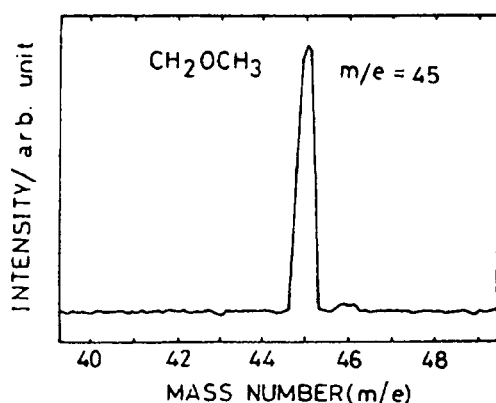
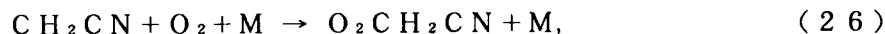
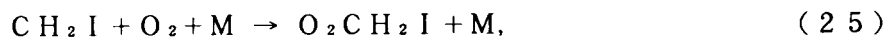
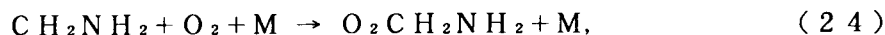
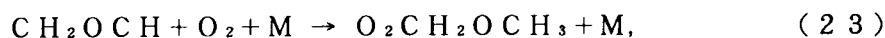


図5.
CCl₄/CH₃OCH₃/N₂の混合気体に
193nmレーザー光照射したあとの、
生成物のPIMSによる質量スペクトル
の一部(Xe共鳴線、8.44eV)

反応速度が測定された。



メチル基に $-\text{OCH}_3$ や $-\text{NH}_2$ のような電子供与基がある場合、反応速度は CH_3 に比べて非常に速くなった。得られた反応速度は298±5Kで CH_2OCH_3 では $(6.5 \pm 0.7) \times 10^{-12}$ 、 CH_2NH_2 では $(3.5 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ であった。また0.6–6Torrの N_2 に対して反応速度の圧力依存性は観測されなかった。 $-\text{I}$ や $-\text{CN}$ のような電子吸引性の基を持つ CH_2I や CH_2CN の場合反応速度は遅くなった。 CH_2I と O_2 の反応速度は2–15Torrの N_2 に対して圧力依存性はなく、 $(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ であった。 $\text{CH}_2\text{CN} + \text{O}_2$ の反応速度は非常に遅く、2–6Torrの圧力範囲で $6.8–11.0 \times 10^{-15} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ と圧力依存性を示した。測定された(22)–(26)の反応速度は(26)を除いて圧力依存性を示さず反応が高圧限界(k_∞)に到達していることを示す。一般にラジカル反応の高圧限界速度はラジカルのイオン化電圧(IP)と相関するといわれている[文献9]。図6(a)はその相関を示す。

これまでに測定されたアルキルラジカル(●)、ヒドロキシアルキルラジカル(▲)に加えて反応(23)、(24)、(25)の k_∞ 値がプロットされている。また今回新たにTSEDパラメーターと云われる(27)式で与えられるラジカルの電気陰性度を指標に取り入れてみた[文献10]。

$$\Delta E_N(\text{CX}_1\text{X}_2\text{X}_3) = \Sigma (E_{N_{X_i}} - E_{N_H}) \quad (27)$$

$E_{N_{X_i}}$ は X_i 原子に対するPaulingの電気陰性度であり、式(28)で与えられる。

$$D(\text{H-X}) = [D(\text{X-X}) + D(\text{H-H})]/2 + 23 \cdot (E_{N_X} - E_{N_H})^2 \quad (28)$$

ここで、 $D(\text{H-X})$ 、 $D(\text{X-X})$ 、 $D(\text{H-H})$ はそれぞれ H-X 、 X-X 、 H-H 結合のエネルギーを kcal/mol^{-1} で表したものである。 $D(\text{H-H})$ は104.2、 E_{N_H} は2.1とした。(27)式で、重要なのは $(E_{N_{X_i}} - E_{N_H})$ の値である。そこで、計算が可能な置換基について $(E_{N_{X_i}} - E_{N_H})$ の値を計算し、その符号は、置換基が電子供与性か吸引性か(一つの判断材料としてハメット則の置換基定数が負か正か)によって決めた。得られた ΔE_N と k_∞ との間の相関は図6(b)に示してある。どちらもある程度の相関を示し、これらの反応が誘起双極子によってもたらされるイオン反応的な要素を有することが分かる。すなわち以上の結果は、(23)–(26)の反応の中で、ラジカルに電子供与基がある場合、反応は $\text{R}^\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}^+ + \text{O}_2^-$ の型で進行し、ラジカルに電子吸引基ある場合には反応が $\text{R}^\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}^- + \text{O}_2^+$ の

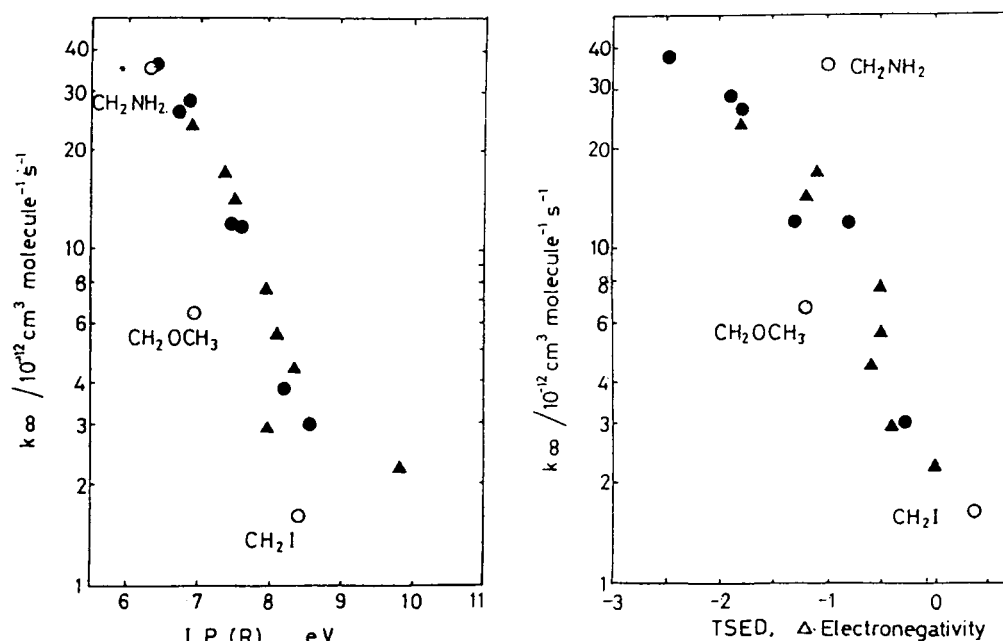


図6, (a) k_{∞} とIPの相関、(b) k_{∞} と ΔEN の相関

型で進行していることを示唆している。

(4) メタンの酸化反応に係わるラジカル反応速度の同位体効果の研究

近年地球環境研究において大気中の安定同位体(例えば ^{13}C)の蓄積比($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)が問題になっており、その原因の一つに大気中でのラジカル反応速度の同位体効果が原因ではないかという説がある[文献12]。その中で特に問題となっているのが大気中メタンの $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位体比である。

メタンの大気中での消滅反応は対流圏寿命が5-10年で最終的には CO_2 になるが、その反応機構は複雑で多くの素反応が絡み合っている。これらの素反応の中には同位体効果が正に出るものや負に出るものが混合していると考えられている。特に大気中の CO_2 の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比にはこれらの全ての反応の結果が加算されることになる。

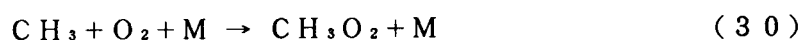
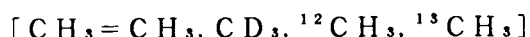
本研究においてはパルスレーザー光分解と光イオン化質量分析法の組合せで ^{13}C と ^{12}C を含むラジカル反応速度の差を測定することを目指した。このためには反応速度測定において $\pm 0.1\%$ の精度が要求されるが、大気中での安定同位体の蓄積の問題に対してある解答を出すために野心を持ってこの研究に取り組んだ。

実験はArFエキシマレーザー光分解と光イオン化質量分析計の組合せで行われた。この装置は従来の装置の100倍の高感度を有するように改良されたもので種々のラジカル反応の研究に威力を発揮してきた。基本的には反応管に分子を流し、193nmのエキシマレーザー光分解でフリーラジカルをパルスの生成し、同時に存在する酸素原子や分子とラジカル反応によるラジカル減衰速度を高感度光イオン化質量分析計で測定し、反応速度を決定するものである。本研究においてはそれにいくつかの工夫がなされた。例えば $^{12}\text{CH}_3$ と $^{13}\text{CH}_3$ の反応速度の差を測定しようとする場合、通常のアセトンと ^{13}C を含むアセトンを同時に光分解して $^{12}\text{CH}_3$ と $^{13}\text{CH}_3$ を生成し、その減衰をシグナル($m/e=15$ と 16)を交互に測定し、 10^5-10^6 回積算してその差をあらわにする方

法である。 $\pm 0.1\%$ の差をあらわにするためには原理的には 10^6 countsのシグナルの蓄積(約1ヶ月の積算)が必要となる。

本研究では CH_3 、 CD_3 、 $^{13}\text{CH}_3$ と酸素原子及び分子の反応速度の差の測定がなされた。この測定では CH_3 と CD_3 の反応速度差のようにその差が1~10%の場合、差をあらわにするにはラジカルのイオンシグナルを 10^5 カウント程度まで積算する必要があり、それはレーザーショットで 10^5 回の積算(約一週間の積算)に相当する。さらに $^{12}\text{CH}_3$ と $^{13}\text{CH}_3$ の反応速度の差(0.1~1%)をあらわにするにはラジカルのイオンシグナルを 10^6 カウント積算する必要があり、それには約1ヶ月の積算が要求される。

CH_3 ラジカルと $\text{O}(^3\text{P})$ 、 O_2 に対して以下の8種の反応に対する速度比が測定された。



今回測定した反応(29)、(30)のH/Dおよび $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位体による反応速度の差を反応速度の比に変換したものを、各測定での $m/e=15$ でのシグナル強度のピーク値とともに表1に示す。表1より、H/D同位体の場合、(29)ではHの方がDより約10%反応速度が大きいのに対し、(30)ではDの方がHの2倍の反応速度を持つことが分かった。 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位体の場合には、(29)、(30)ともに1%を上回る精度でも有意の差は見られなかった。今回の結果は、反応速度定数の比の誤差の大きさが、積算されたシグナル強度から統計的に予測されるものとほぼ等しいことを示唆している。 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 同位体の反応速度の同位体効果を有意に測定するためには、検出感度を1桁以上上げる必要があると思われる。

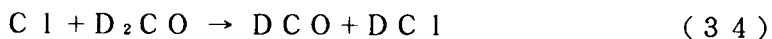
表1 反応(29)、(30)の同位体効果
括弧内は $m/e=15$ でのシグナル強度のピーク値

	k_D/k_H	k_{13}/k_{12}
(37)	0.901 ± 0.032	0.996 ± 0.007
	(2, 246)	(21, 754)
(38)	2.14 ± 0.06	0.996 ± 0.005
	(2, 826)	(33, 871)

次に CH_3 と同様に重要な HCO ラジカルについて次の2種の反応の速度比の測定が行われた。



$\text{HCO}(\text{DCO})$ ラジカルは CCl_4 の193nmレーザー光分解によって生成した C1 原子と H_2CO (D_2CO)によって生成した。



反応速度の同位体効果測定では、未置換(RH)及び置換(RD)ラジカルの各々の親分子、 C C I_4 ならびに O_2 をHeに希釈して反応セル中にフローさせ、193nmレーザー照射を行うことによりRH及びRDを同時に生成し、各レーザーパルス毎にRH、RDを交互に光イオン化質量分析法によって検出した。全ての実験はHeをキャリアーガスとし、室温で行った。

ラジカル濃度の時間変化が次式で与えられる

$$I(t) = C_0 \exp(-k't) \quad (35)$$

とすると $I_D(t)/I_H(t)$ の対数と反応時間は次式の様に

$$\ln \{I_D(t)/I_H(t)\} = (k_H' - k_D')t \quad (36)$$

直線関係にあることが予想される。ここで k' は一次減衰速度を表す。図7に $[\text{O}_2] \sim 2.6 \text{ mTorr}$ 条件下で測定した HCO/DCO ラジカルのレーザー照射後0.6–4.4msにおける $\ln \{I(\text{DCO}^+)/I(\text{HCO}^+)\}$ vs. t のプロットを示す。プロットは傾き $+57.5 \text{ s}^{-1}$ の直接関係を示している。 O_2 が

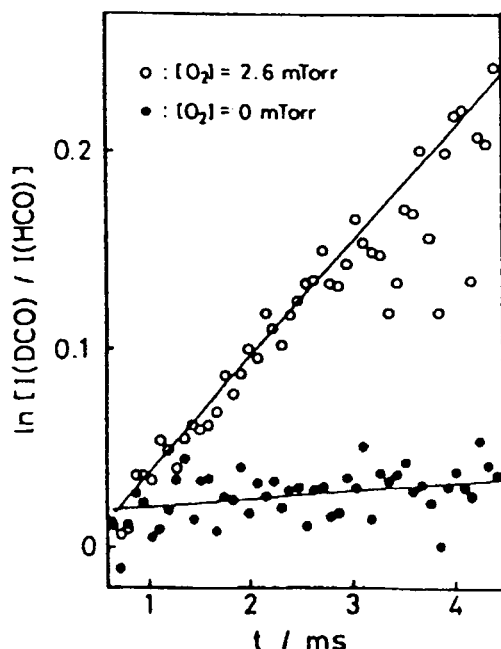


図 7

レーザー照射後のHCO及びDCO
イオンシグナルの比の対数プロット

○は $[\text{O}_2] = 2.6 \text{ mTorr}$

●は O_2 なし

無い条件下での同様のプロットの傾きは $+3.8 \text{ s}^{-1}$ であることから、反応(31)、(32)ではD置換により速度定数が遅くなることがわかる。 HCO/DCO の時間変化を同一条件下で測定していることから反応(31)、(32)の速度定数 k_1 に対するH/D同位体効果は O_2 存在下と非存在下でのHCOおよびDCOの一次減衰速度から

$$\frac{k'_1(\text{D}) - k'_0(\text{D})}{k'_1(\text{H}) - k'_0(\text{H})} = \frac{k_1(\text{D})[\text{O}_2]}{k_1(\text{H})[\text{O}_2]} = 0.88 \pm 0.02$$

と求められた。ここで誤差は 2σ を表す。LangfordとMoore[文献13]によってレーザー吸収を用いて個別の測定から反応(31)、(32)のH/D同位体効果に関しては既に $k_1(\text{D})/k_1(\text{H}) = 1.1$ の値が報告されているが、今回の測定で得られた値はこれとは逆($k_1(\text{D}) < k_1(\text{H})$)の関係にある。本研究では、 $[\text{O}_2]$ の測定誤差は $k_1(\text{D})/k_1(\text{H})$ の値に影響せず、より信頼性のある結果が得られたものと考えられる。

第5節 本サブテーマのまとめ

対流圏大気化学において最も重要なOH、HO₂ラジカルの大気中の濃度の制御に係わるラジカル反応の研究において多くの重要な研究が行われ、成果が得られた。得られた成果の主なものは以下である。

1. ラジカル反応を研究する有力な手法として高感度光イオン化質量分析法の改良が行われ、従来の世界レベルの50-100倍の高感度を有する装置が開発された。
2. 開発された上記の装置を用いて、HO₂、CH₃O₂ラジカルの高感度直接検出に成功し、大気中のNOをNO₂に変換する重要な反応である上記のラジカルとNOの反応速度が測定された。それによって従来のIUPACやNASAのデータベースの値が修正された。
3. 大気中のOH、HO₂ラジカルをコントロールしているもう一つの重要な反応であるOH + CO → H + CO₂に関してHOCO中間体が検出され、HOCO + O₂ → HO₂ + CO₂の反応速度が決定された。
4. CO(一酸化炭素)の重要性にからんで、アセトアルデヒドの紫外光分解で生成するHCOラジカルの量子収率が決定された。HCOは大気中のO₂と反応してHO₂ + COを生成するため、この過程も大気中のOH、HO₂のバランスに関係する重要な過程である。
5. COの問題に関係してさらに、森林起源炭化水素(テルペン、イソプレン)の大気中での光酸化反応と、それによって生成するCOの放出量の推定が行われた。この結果はIPCC報告書に引用された。
6. アルキルラジカルに種々の置換基がついた置換アルキルラジカルと大気中のO₂との三体結合反応(RO₂ラジカル生成)の速度が種々のラジカルについて測定され、反応の一般的な理解がなされた。
7. ラジカル反応速度の同位体効果測定法に関して方法の開発が行われた。

【参考文献】

[1] 大気化学の反応に関して書かれた参考書は以下である。

1. J. Heicklen, "Atmospheric Chemistry." Academic Press, Inc. (1976)
2. B. J. Finlayson-Pitts and J. M. Pitts, Jr., "Atmospheric Chemistry : Fundamentals and Experimental Techniques." John Wiley & Sons. (1986)

3. J. H. Seinfeld, "Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution." John Wiley & Sons. (1986)
 4. P. Warneck, "Chemistry of the Natural Atmosphere." Academic Press, Inc. (1988)
 5. R. P. Wayne, "Chemistry of Atmospheres." 2nd Ed., Oxford Sci. Pub. (1991)
 6. R. G. Prinn, "The Interactive Atmosphere : Global Atmospheric-Biospheric Chemistry" Ambio 23, 50-61 (1994)
- [2] 1. 三好 明、博士論文
「アセチル、ヒドロキシアルキルラジカルの反応性に関する研究」
東京大学大学院工学系研究科（平成2年3月）
2. 正木 明、博士論文
「光イオン化質量分析法によるメチルパーオキシラジカル及び置換型メチルラジカルの反応速度の研究」
東京工業大学理工学研究科（平成6年3月）
- に引用されている論文多数を参照のこと
- [3] P. D. Lightfoot, R. A. Cox, J. N. Crowley, M. Destriou, G. D. Hayman, M. E. Jenkin, G. K. Moortgat, and F. Zabel, Atmos. Environ., 26A, 1805-1961 (1992)
 - [4] I. R. Slagle and D. Gutman, J. Am. Chem. Soc., 107, 5342-5347 (1985)
 - [5] 1. R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, Jr., J. A. Kerr, and J. Troe, J. Phys. Chem. Ref. Data, 18, 881-1097 (1989)
 2. W. B. DeMore, S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina, "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling." JPL Publication (1994)
 - [6] 1. J. Warnatz, Combustion Chemistry, edited by W. C. Gardiner (Springer, New York, 1984), Chap. 5.
 2. M. Aoyagi and S. Kato, J. Chem. Phys. 88, 6409 (1988).
 3. M. Mozurkewich and S. W. Benson, J. Phys. Chem. 88, 6429 (1984)
 - [7] J. G. Calvert and J. N. Pitts, Jr., "Photochemistry" John Wiley & Sons, Inc. (1996) p. 368
 - [8] R. Atkinson and A. C. Lloyd, J. Phys. Chem. Ref. Data, 13, 315 (1984)
 - [9] 1. N. Washida, H. Akimoto, and M. Okuda, J. Chem. Phys., 73, 1673 (1980)
 2. N. Washida, and H. Takagi, J. Am. Chem. Soc., 104, 168 (1982)
 3. N. Washida, Bull. Chem. Soc. Jpn. 60, 3739 (1987)
 4. A. Miyoshi, H. Matsui, and N. Washida, J. Phys. chem. 93, 5813 (1989)
 5. A. Miyoshi, H. Matsui, and N. Washida, Chem. Phys. Lett., 160, 291 (1989)
 6. A. Miyoshi, H. Matsui, and N. Washida, J. Phys. Chem., 94, 3016 (1990)
 - [10] 1. R. P. Ruiz and K. D. Bayes, J. Phys. Chem. 88, 2592 (1984)
 2. R. Paltenghi, E. A. Ogryzlo, and K. D. Bayes, J. Phys. Chem. 88, 2595 (1984)
 - [11] 1. J. A. Seetula and D. Gutman, J. Phys. Chem. 95, 3626 (1991)
 2. R. S. Timonen, J. A. Seetula, J. Niiranen, and D. Gutman, J. Phys. Chem. 95, 4009 (1991)

3. J. A. Seetula, D. Gutman, P. D. Lightfoot, M. T. Rayes, and S. M. Senken,
J. Phys. Chem. 95, 10688 (1991)
- [12] H. Craig et al., Science, 242, 1535 (1988)
- [13] R. J. Cicerone and R. S. Oremland, Global Biogeochem. Cycles, 2, 299-327 (1988)
- [14] Langford and C. B. Moore, J. Chem. Phys., 80, 4211 (1984)

成果発表

[論文発表]

1. Rate constants of Several Free Radical Reactions Measured by a Photoionization Mass Spectrometer. Nobuaki Washida, "Turbulence and Molecular Processes in Combustion", Ed. T. Takeno, Elsevier Science Publ., p. 165-170, (1993)
2. Detection and Reactions of the HOCO Radical in Gas Phase., Akira Miyoshi, Hiroyuki Matsui, and Nobuaki Washida, J. Chem. Phys., 100, p. 3532-3539, (1994)
3. Rate Constant for the Reaction of CH_3O_2 with NO. Akira Masaki, Shigeru Tsunashima and Nobuaki Washida, Chem. Phys. Lett., 218, 523-528, (1994)
4. OH Radical-Initiated Photooxidation of Isoprene : An Estimate of Global CO Production. Akira Miyoshi, Shiro Hatakeyama, and Nobuaki Washida, J. Geophys. Res., 99(D9), 18779-18787, (1994)
5. Experimental Studies of Ozone Depletor by CFC's BFC's HCFC's, and CH_3Br by using a 6-m³ Photochemical Chamber. Nobuaki Washida, Takashi Imamura, and Hiroshi Bandow, The 13th UOEH International Symposium & The 2nd Pan Pacific Cooperative Symposium on Impact of Increased UV-B Exposure on Human Health and Ecosystem. Ed. Y. Kodama and S. D. Lee, p. 91-106 (1994)
6. Measurements of Rate Constants for $\text{HO}_2 + \text{NO}$ and $\text{NH}_2 + \text{NO}$ Reactions by Time-Resolved Photoionization Mass Spectrometry. Takashi Imamura, Nobuaki Washida, Laser. Chem., 16, 43-51 (1995)
7. Rate Constants for Reactions of Substituted Methyl Radicals (CH_2OCH_3 , CH_2NH_2 , CH_2I , and CH_2CN) with O_2 . Akira Masaki, Shigeru Tsunashima, and Nobuaki Washida, J. Phys. Chem., 99, 13126-13131, (1995)
8. Experimental Studies of Ozone Depletion by Chlorofluorocarbons(CFC's), Bromofluorocarbons(BFC's), Hydrochlorofluorocarbons(HCFC's), and CH_3Br Using a 6-m³ Photochemical Chamber. Nobuaki Washida, Takashi Imamura, and Hiroshi Bandow, Bull. Chem. Soc. Jpn., 69, 535-541 (1996)

[口頭発表]

1. $\text{HO}_2 + \text{NO}$ および $\text{NH}_2 + \text{NO}$ の反応速度定数, 今村隆史・正木 明・鷺田伸明 :
化学反応討論会 京都エミナース、京都、1993年6月2-4日
2. Formation and reaction of HCCO radical. Takashi Imamura and Nobuaki Washida,
International Symposium on Molecular Energy Transfer and Reaction Dynamics in
Honor of Prof. Soji Tsuchiya, Sanjo-kaikan, The University of Tokyo, Tokyo,
20-21 August 1993.
3. Termolecular recombination reactions of CH_2X radicals with O_2 . Akira Masaki,
Shigeru Tsunashima, and Nobuaki Washida, International Symposium on Molecular
Energy Transfer and Reaction Dynamics in Honor of Prof. Soji Tsuchiya,
Sanjo-kaikan, The University of Tokyo, Tokyo, 20-21 August 1993.
4. Measurements of Rate Constant for Reactions of $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}$ and $\text{HO}_2 + \text{NO}$.
Nobuaki Washida and Takashi Imamura International Symposium on Global Cycles of
Atmospheric Greenhouse Gases, Sendai International Center, Sendai 7-10 March 1994.
5. 地球規模大気環境問題の現状, 鷺田伸明 : 日本機械学会、第71期通常総会講演会
工学院大学、東京、1994年 3月29-31日
6. $\text{HCCCCO} + \text{O}_2$ 及び $\text{NCCO} + \text{O}_2$ の反応速度, 今村隆史、鷺田伸明 :
日本化学会第67春季年会、青山学院大学、東京、1994年 3月
7. アセトアルデヒドの光分解における $\text{CH}_3 + \text{HCO}$ 解離の収率決定, 今村隆史、鷺田伸明 :
第10回化学反応討論会 東京都立大学、八王子、1994年 6月1-2日
8. アルキルラジカルと酸素分子の反応速度における置換基効果, 正木 明、綱島 滋、
鷺田伸明 : 第10回化学反応討論会 東京都立大学、八王子、1994年 6月1-2日
9. 高感度光イオン化質量分析計の製作とそれによるクラスター内イオン-分子反応の研究
盛島泰正、正木 明、鷺田伸明 : 第10回化学反応討論会 東京都立大学、八王子、
1994年 6月1-2日
10. OH Radical-Initiated Photooxidation of Isoprene : An Estimate of Global CO
Production., A. Miyoshi, S. Hatakeyama, T. Imamura and N. Washida
Joint Meeting on Global Atmospheric Chemistry, Fuji-Yoshida, 5-9 September 1994
11. HSラジカルと酸素原子の反応, 奥貫幸夫、今村隆史、鷺田伸明 : 第1回大気化学討論会
学士会分館、東京、1995年 5月12-13日
12. $\text{HCO} + \text{O}_2$ 及び $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$ の反応速度に対するH/D同位体効果, 今村隆史、
鷺田伸明 : 第11回化学反応討論会 北海道大学、札幌、1995年 5月31-6月2日
13. $\text{CH}_3 + \text{O}$ 及び $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ の反応速度のH/D及び $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 同位体効果, 古林 仁、
今村隆史、鷺田伸明 : 第11回化学反応討論会 北海道大学、札幌、1995年5月31-6月2日
14. S_2Cl_2 の光分解と、それによって生じたラジカルの反応 奥貫幸夫、古林 仁、今村隆史、
鷺田伸明 : 第11回化学反応討論会 北海道大学、札幌、1995年 5月31-6月2日

15. H/D Isotope Effects on Rate Constants for $\text{HCO(DCO)} + \text{O}_2$ and $\text{CH}_2\text{OH(CH}_2\text{OD)} + \text{O}_2$ Reactions., Takashi Imamura, Nobuaki Washida : 23rd International Symposium on Free Radicals, Univ. Victoria, B.C., Canada, August 13-18, 1995
16. H S ラジカルと $\text{O}(^3\text{P})$ の反応 奥貫幸夫、今村隆史、鷺田伸明：分子構造総合討論会 東北大学、仙台、1995年 9月22-25日
17. NH_2 ラジカルと $\text{O}(^3\text{P})$ および $\text{N}(^4\text{S})$ の反応, 猪俣 敏、鷺田伸明：分子構造総合討論会 東北大学、仙台、1995年 9月22-25日
18. S H ラジカルと酸素原子の反応速度とその温度変化, 奥貫幸夫、今村隆史、鷺田伸明：日本化学会第70春季年会、青山学院大学、東京、1996年3月28-31日
19. NH_2 ラジカルと酸素原子の反応, 猪俣 敏、奥貫幸夫、鷺田伸明：日本化学会第70春季年会、青山学院大学、東京、1996年3月28-31日
20. CH_3 、 H_2CN ラジカルと窒素原子 $\text{XN}(^4\text{S})$ の反応
猪俣 敏、古林 仁、奥貫幸夫、今村隆史、鷺田伸明：
日本化学会第70春季年会、青山学院大学、東京、1996年3月28-31日

[総 説]

1. 鷺田伸明、光本茂記、“大気環境研究の現状と課題、—地域規模から地球規模—” 資源環境対策, 29(15), 1409-1418, (1993)

[著 書]

1. 鷺田伸明, 「大気環境に何が起きているか」, どうする地球環境, 日本化学編, 大日本図書, pp. 31-52, (1993)
2. 吉原経太郎, 鷺田伸明, “光化学”, 化学ハンドブック, 朝倉書店, pp. 48-51, (1993)
3. 鷺田伸明, “化学素反応—気相における原子, 遊離基の反応” 化学便覧(政定4版)基礎編Ⅱ, 日本化学会編, 丸善, pp. 350-353, (1993)
4. 鷺田伸明, “オゾン層の形成と地球環境におけるその役割, オゾン層破壊”, 図説環境科学, 環境情報科学センター編, 朝倉書店, pp. 102-105, (1994)