

論文の内容の要旨

論文題目 近赤外吸収分光法によるヒドロペルオキシラジカル自己反応の速度論的研究

氏 名 菅野 望

ヒドロペルオキシラジカル(HO_2)の自己反応 $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ は、大気化学、燃焼場における主要な過酸化水素(H_2O_2)生成源の一つと考えられている。成層圏大気中において H_2O_2 は紫外光による光分解反応により OH ラジカルを生成するため、成層圏オゾン破壊プロセスの一つである HO_x サイクルのリザーバと見なされている。対流圏大気中において OH は $\text{OH} + \text{CO}$ などの反応を通し HO_2 を生成する。 HO_2 は NO との反応により OH を再生するが、この反応と競合する HO_2 自己反応により生成する H_2O_2 は容易にエアロゾルや雲滴へ取り込まれ、雨と共に地表へ流される。このため HO_2 自己反応は対流圏大気中の HO_x 種の濃度に影響の大きい反応と考えられる。燃焼場において HO_2 自己反応は連鎖停止過程と見なせるが、高温または高圧において生成した H_2O_2 の熱分解反応 $\text{H}_2\text{O}_2 (+\text{M}) \rightarrow \text{OH} + \text{OH} (+\text{M})$ が進行する条件においては、これら二つの反応により反応活性の低い HO_2 から反応活性の高い OH が生成する縮退連鎖分岐過程と見なせる。このように HO_2 自己反応は HO_2 の消費のみならず H_2O_2 生成過程として重要な反応である。

このように様々な分野で重要な反応であるため、 HO_2 自己反応の速度定数に関する研究は数多くなされている。常圧付近の速度定数は 800 K 付近で極小となる非アレニウス型の温度依存を示すことが報告されている。特に室温付近では圧力に依存する傾向が確認され、化学活性化反応であると考えられている。 HO_2 自己反応速度は水やメタノール、アンモニアにより促進される傾向が確認されており、これらの効果は化学活性化反応における中間錯体との衝突によるエネルギー移動効率のみでは説明できないほど大きい。このため HO_2 との水素結合錯体が反応に関与していると考えられている。みかけの HO_2 自己反応速度定数において水素結合錯体生成反応の平衡定数と水素結合錯体の反応速度定数の相関が大きいため、みかけの自己反応速度定数の水濃度依存のみから各素過程の平衡定数、速度定数を決定することは難しい。従来の HO_2 に関する反応速度論の研究では、220 nm 付近の波長を用いた紫外吸収分光法が用いられている。 HO_2 の 220 nm 付近の吸収帯は吸収断面積が大きく高感度検出が可能であるが、前期解離性の遷移に由来する回転構造を持たない吸収帯であるため選択的な検出は困難である。そこで本研究では 1.43 μm 付近に存在する回転構造を持つ振電吸収帯である第一電子励起状態への電子遷移を用いて HO_2 を選択的に検出し、反応速度測定とは独立に $\text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 錯体生成の平衡定数を決定することで、 HO_2 自己反応における水による促進機構について速度論的検討を行うことを目的とした。

上述のような研究目的に沿って、レーザー光分解/近赤外光周波数二重変調分光法を用いた HO_2 検出装置を新たに製作した。近赤外域の HO_2 の吸収帯は吸収断面積が小さく、通常の吸収分光法による検出は困難であるため、周波数二重変調分光法とヘリオット型多重反射セルを併用し、感度の向上を図った。検出用近赤外光を $599.8 \pm 2.6 \text{ MHz}$ で変調し、検出器で検出される光電流中の 5.2 MHz の成分を検波することで吸収スペクトルの二次の差分スペクトルに相当する信号を得た。 HO_2 の生成には $\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{N}_2$ 混合気体への Nd:YAG レーザー第三高調波による光分解法を用いた。

実際に製作した装置を用いて HO_2 の第一電子励起状態への電子遷移吸収帯の過渡変調スペクトル、 H_2O_2 の $\nu_1 + \nu_5$ 結合音吸収帯の吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトルを比較することで、これらの化学種がお互いの干渉を受けずに選択的に検出可能な吸収線を選別した。選別された HO_2 、 H_2O_2 の吸収ピーク位置に検出用近赤外レーザー一周波数を固定し、 HO_2 自己反応によるこれらの化学種の濃度の時間変化を測定した。 H_2O_2 の生成速度は HO_2 の減衰速度と一致し、 HO_2 自己反応の直接生成物として H_2O_2 が検出されていることを確認した。

HO_2 吸収線形の窒素及び水分圧依存から、吸収線形の窒素及び水による圧力広がり係数を決定した。本研究で得られた水による圧力広がり係数は窒素によるものよりも大きく、窒素希釈で全圧を一定に固定した計測において、水を大量に添加すると吸収線幅が増加する傾向が確認された。測定した圧力広がり係数から回転緩和を伴う衝突断面積を推算し、 HO_2 と水及び窒素の遠距離相互作用は、水の場合では双極子-双極子相互作用が、窒素の場合では双極子-四重極子相互作用が支配的であることを示した。窒素希釈全圧 50 Torr の条件で水を添加すると、変調スペクトルから復元した HO_2 吸収スペクトルのピーク面積は水濃度の増加と共に減少する様子が確認された。 HO_2 吸収ピーク面積の水濃度依存から $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 錯体生成反応の平衡定数を見積もった。

窒素希釈全圧 50 Torr の条件で、みかけの HO_2 自己反応速度定数の水濃度依存を測定し、 HO_2 のピーク面積から決定した $\text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 錯体平衡定数と併せて $\text{HO}_2 + \text{HO}_2$ 反応、 $\text{HO}_2 + \text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 反応の速度定数を推算した。近赤外吸収分光法を用いた HO_2 の選択的な検出により $\text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 錯体平衡定数を HO_2 自己反応の速度論とは独立に決定することが可能となり、 $\text{HO}_2 + \text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 反応の速度定数をより正確に見積もることが可能となった。得られた速度定数の温度に対する依存は小さく、 $\text{HO}_2 + \text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 反応も $\text{HO}_2 + \text{HO}_2$ 反応と同様な化学活性化反応であることが示唆された。得られた速度定数は $\text{HO}_2 + \text{HO}_2$ 反応よりも一桁程度大きく、 HO_2 自己反応の水による促進効果は $\text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 錯体の生成とその迅速な反応により説明可能であることを示した。また既往の量子化学計算による反応ポテンシャルエネルギー曲面の報告例と比較し、 $\text{HO}_2 + \text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 反応速度が $\text{HO}_2 + \text{HO}_2$ 反応速度よりも一桁程度早い要因として、三重項状態における中間錯体と第三体の衝突によるエネルギー移動効率が增加している可能性、一重項遷移状態の安定化に伴うトンネル効果の寄与などが考えられる。

水の添加に伴い、 HO_2 の生成直後の信号強度、 H_2O_2 の反応完結時の信号強度が減少する傾向が確認された。これらの傾向は水の添加に伴う吸収ピークの圧力幅の増加による変調信号検出感度の低下および検出化学種の濃度の減少により引き起こされる。化学種の濃度の減少は HO_2 に関しては $\text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 錯体生成によるものと考えられ、 H_2O_2 に関しては $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 錯体生成及び HO_2 自己反応における H_2O_2 生成収率の水濃度依存を反映している可能性もある。 HO_2 に関してはスペクトル測定から検出感度の変化、 $\text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 錯体生成の寄与を実際に確認した。今後 H_2O_2 に関しても同様の測定を行い、これら二つの寄与が推算できれば HO_2 自己反応における H_2O_2 生成収率の水濃度依存を見積もることが可能であり、 HO_2 自己反応の水による促進機構についても更なる検討が可能になると考える。

本研究において得られた室温における $\text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 錯体生成の平衡定数、 $\text{HO}_2 + \text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 反応の速度定数をもとに、大気化学への影響を簡単に推算した。297 K、湿度 50% の大気中において $\text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 錯体の平衡濃度は HO_2 の二割程度であり、大気中に数 pptv 程度存在すると予測される。この条件において HO_2 自己反応により消費される HO_2 の中で、 $\text{HO}_2 + \text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 反応による寄与は $\text{HO}_2 + \text{HO}_2$ 反応による寄与の 1.5 倍程度であり、 $\text{HO}_2 + \text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 反応生成物に関する情報が有用となることが示唆された。

本研究では近赤外域に存在する回転構造を持つ振電吸収帯を用いた HO_2 の選択的検出によって、 $\text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 錯体生成反応の平衡定数を反応速度測定と独立に決定することが可能であり、 $\text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 錯体の関与する反応に関して速度論的検討できることを示した。 HO_2 自己反応以外にも、幾つかの HO_2 の化学反応において水による促進効果が確認されている。本研究と同様の手法により、このような促進効果を $\text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 錯体の化学反応として検討することが可能となる。 $\text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 錯体は大気中において数 pptv 程度存在すると予測され、 $\text{HO}_2 + \text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 反応速度は $\text{HO}_2 + \text{HO}_2$ 反応速度よりも一桁程度大きいことが確認された。このことから $\text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 錯体の反応は大気化学においても重要であると考えられる。