

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：32621

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740364

研究課題名(和文) 光解離反応による同位体効果を用いた古大気全圧の推定

研究課題名(英文) Application of isotope effects during Photodissociation reactions to estimate Archean Atmospheric Pressure

研究代表者

ダニエラチェ セバスティアン (Danielache, Sebastian)

上智大学・理工学部・助教

研究者番号：00595754

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：地球史の前半は、現在とは全く異なり無酸素で還元的な環境であったと知られている。地球史の前半の環境、特に大気組成に関する直接の証拠は現存しないため、地質記録に残された少ない情報は古文書であると考えられる。20億年前以前の硫化鉱物は硫黄同位体の質量依存則に従わないと知られている。申請者はこの点に着目し地質記録の非質量依存性から、太古代の大気組成や地球古大気の圧力推定に用いることができると考えた。本研究の目的は $^{32}\text{S}/^{33}\text{S}/^{34}\text{S}$ 紫外線吸収断面積を求めることによって地質記録で測定されている ^{33}S 及び ^{36}S 同位体異常を生じた大気状況を求めることである。

研究成果の概要(英文)：Sulfur dioxide and its photochemistry plays an important role in planetary atmospheres. SO_2 has been emitted by volcanic activity from the Hadean and Archean ages up to the present day. It is thought that the photochemistry of SO_2 is responsible for the remarkable mass independent distributions of sulfur isotopes found in Archean rocks, driving research into the photolysis rates of SO_2 isotopologues. The purpose of this project is to expand the application of sulfur mass independent fractionations to estimate not only the chemical composition but also the pressure and temperature conditions of the Archean atmosphere. We used a dual beam monochromator in order to obtain higher accuracy cross section that is complementary to high spectral resolution Fourier transform spectrometer. The observed pressure dependence of cross sections may indicate S-MIF can be changed as a function of atmospheric pressure.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地球宇宙化学

キーワード：同位体

1. 研究開始当初の背景

地球史の前半は、現在とは全く異なり無酸素で還元的な環境であったと知られている。生物はこのような環境で誕生・進化し、地球の表層環境を変動させてきた。表層環境の歴史は生物の進化の歴史と密接に関係しているため、非常に重要である。しかし、地球史の前半の環境、特に大気組成に関する直接の証拠は現存しないため、地質記録に残された少ない情報は古文書であると考えられる。

地球史の前半をしめる 20 億年前以前の硫化鉱物は硫黄同位体の質量依存則に従わないと知られている。この非質量依存同位体分別 (Mass Independent Fractionation) は、酸化硫黄 (SO₂) の光解離反応に由来すると申請者は発表した [1]。紫外線光解離反応により生成された硫黄化合物と元素状硫黄は海水中に沈着し、最終的に BaSO₄ と FeS₂ として堆積したものと見なされる。申請者はこの点に着目し、SO₂ 同位体分子種それぞれの紫外吸収スペクトルを求め、得られたデータを用いて地質記録の MIF から、太古代の大気組成や地球古大気の圧力推定に用いることができると考えた。

2. 研究の目的

SO₂ 分子には四つの硫黄安定同位体がある。種々の物理化学課程 (A→B) でこれらの同位体比は変化するが、その分別は一般に質量依存の法則に従う。Δ³³S と Δ³⁶S の値がゼロから外れるということは、質量に比例しない分別が起こっていることを表す。本研究の目的は ³²/³³/³⁴/³⁶SO₂ 紫外線吸収断面積を求めることによって地質記録で測定されている Δ³³S 及び Δ³⁶S 同位体異常を生じた大気状況 (温度と圧力) を求めることである。

3. 研究の方法

本研究では以下の 2 つの独自の研究方法を用いて得られたデータは、互いに比較およびより幅広い大気状況に適用できるという利点を強調できる。

(1) 実験的アプローチ

本研究の目的は ³²/³³/³⁴/³⁶SO₂ 紫外線吸収断面積を求めることである。このため ³²/³³/³⁴/³⁶SO₂ サンプルを化学と同位体レベルの高純度で生成した。これらのサンプルを用い紫外線分光計で吸収断面積を高精度で測定を行った。

(2) 理論計算アプローチ

高精度の吸光度測定法によって求められる吸収断面積の欠点は分解能が低くなることである。そのため、理論計算による回転振動分解スペクトルを算出する。

4. 研究成果

(1) 実験的アプローチ

SO₂ の紫外線スペクトルは幅広いエネルギー領域において吸収するため、光解離反応は次の反応機構に従って行う：

1. SO₂ + hν → SO₂⁺
2. SO₂⁺ → S(³Σ_g⁻, ν) + O(³P)
3. SO₂⁺ → SO₂^{*}(ν₁, ν₂, ν₃) + hν

反応 1 と 2 は、真空紫外線から 220nm までのエネルギーを吸収し、SO₂⁺ 中間体の生成によって光解離反応が起きる。反応 3 は 250 から 320nm のエネルギー範囲で起きる。大気において光励起された SO₂ 化学種の酸化反応の同位体効果によって得られたデータを図 1 に示す。

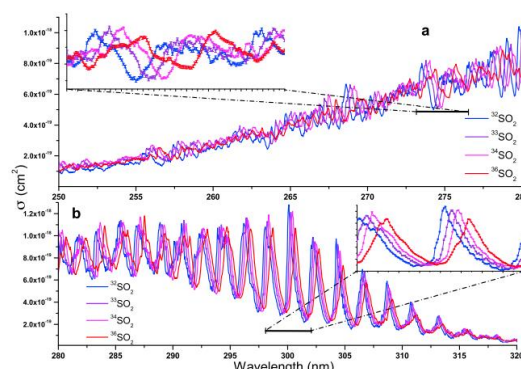


図 1

このデータを大規模火山噴煙を模擬したブルームモデルに導入し、SO₂ の光励起反応によって引き起こされる質量非依存分別によって極域の雪やアイスユアの記録を初めて再現した。以上の結果を米国アカデミー紀要に発表した [2]

反応 1 と 2 を調べるために Dual-Beam スペクトルメーターを用いた。吸収断面積の精度が高い回折格子分光計を用いて 4 種硫黄同位体 SO₂ の吸収断面積を測定した。高精度測定の結果、SO₂ の紫外線吸収断面積は波長ごとに異なる圧力との関係を示した (図 2)。

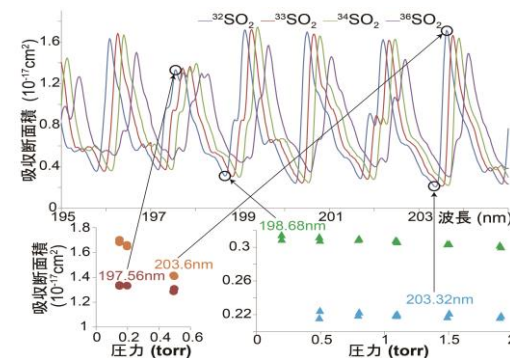


図 2

このデータをフィッティングすることによって (図 3) 圧力ゼロにおける状態での硫黄四種同位体の吸収断面積を求めた (図 4)。このデータを用いて古大気と思われる紫外

線スペクトル状態における光解離反応速度定数および硫黄同位体異常を計算した。

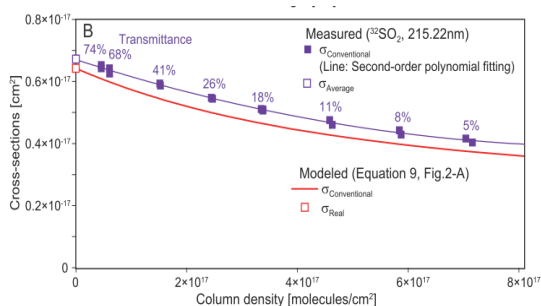


図 3

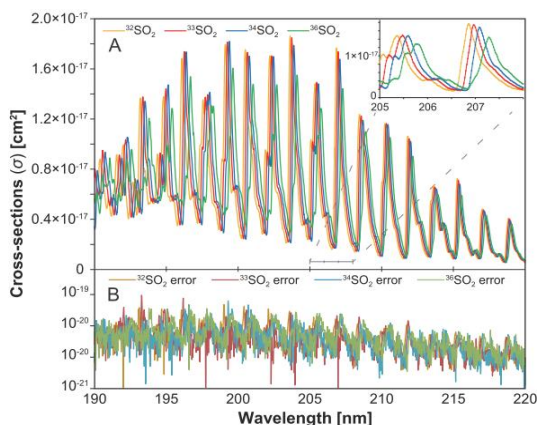


図 4

この計算によって $\Delta^{33}\text{S}$ 及び $\Delta^{36}\text{S}$ の関係を再現できたという結果は非常に重要な発見であると考えられる。図 5 が示すように、地質記録で測定されている $\Delta^{33}\text{S}$ と $\Delta^{36}\text{S}$ の値は約 -1 の傾きを示し (図 5 赤色点)、本測定による得られた $\Delta^{33}\text{S}$ と $\Delta^{36}\text{S}$ の値は (図 5 緑色点) この傾きと同じ値を持っていることが見て取れる。

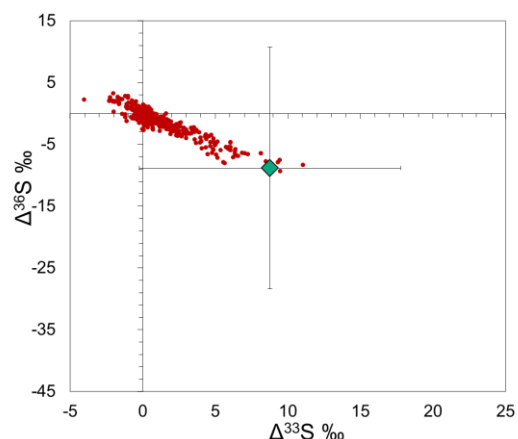


図 5

(2) 理論計算アプローチ

量子力学に基づく第一原理計算で紫外線スペクトルの回転振動分解レベルを得ることによって大気温度や圧力の影響を定量的に

求められる。このような高レベル計算は、三原子分子系である SO_2 が多次元数であることから非常に難しい問題であるといえる。一時的な段階として二原子分子系である SO 分子の光解離反応において、計算精度を上げるために R 行列伝播法に基づくプログラムを開発し、反応動力学計算を実施した。

SO の紫外光による 5 つの電子遷移過程に伴う光解離過程によって原子核の運動を解くことにより、光吸収断面積の決定を行う。特に 4 つの電子励起状態間に 2 つの擬交差が存在するため非断熱遷移過程が不可欠である。複数の電子励起状態への電子遷移を一度に計算し、振動回転励起状態からの電子遷移についても計算を可能にした。図 6 で示すように、得られた計算結果は報告されているデータと一致している。

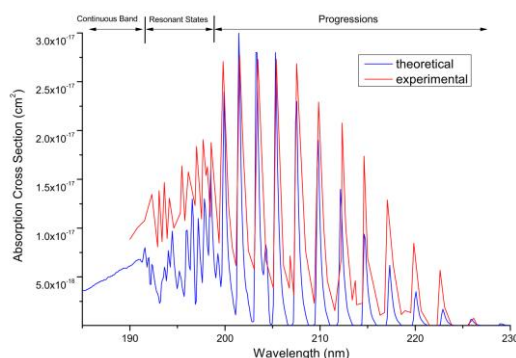


図 6

図 6 で示されているスペクトルの一部を拡大した場合一振動の固有値に対する 39 個の回転遷移を含むことによって吸収スペクトルの微細構造を再現できる (図 7)。

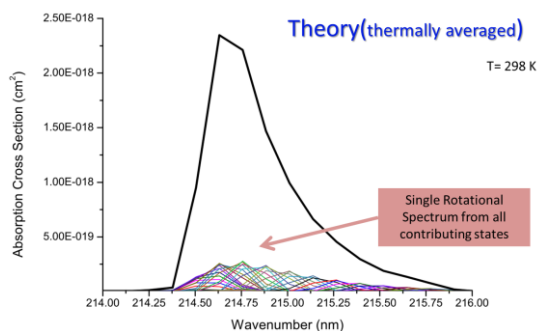


図 7

これほどの高精度で吸収スペクトルを求めることによって温度の依存性 (ドップラー幅) および圧力の依存性 (圧力幅) を考慮し、大気における現実的なスペクトルを求めることが可能になった。さらにこのスペクトルと硫黄同位体効果を調べた結果、地質記録を説明するためには SO の光解離反応を考慮する重要性が明らかになった。

[1] Author(s): [Danielache SO](#), Eskebjerg C, Johnson MS, *et al.*, JOURNAL OF GEOPHYSICAL

RESEARCH-ATMOSPHERES Volume:
113 Issue: D17 Article Number:
D17314 Published: SEP 13, 2008.

[2] S. Hattori, J. A. Schmidt, M. S. Johnson,
S. O. Danielache, A. Yamada, Y. Ueno, and
N. Yoshida

PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF
SCIENCES OF THE UNITED STATES OF AMERICA
Special Feature Pages: 10.1073 Published:
SEP 5, 2013.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3件)

1. Y. Endo, S. O. Danielache, Y. Ueno, S.
Hattori, S. Johnson, N. Yoshida, H. G.
Kjaergaard, Photoabsorption cross-section
measurements of ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S and ^{36}S
sulfur dioxide from 190 to 220nm. Journal
of Geophysical Research-Atmospheres, 査読
有, MS2014JD021671.

2. S. O. Danielache, T. Suzuki, A.
Kondorsky, I. Tokue, S. Nanbu,
Non-adiabatic calculations of ultraviolet
absorption cross-section of Sulfur
Monoxide; Isotopic effects on the
photo-dissociation reaction, Journal of
Physical Chemistry, 査読有, Vol. 140,
044319, 2014,

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4862429>

3. S. O. Danielache, S. Hattori, M. S.
Johnson, Y. Ueno, S. Nanbu, N. Yoshida,
Photoabsorption cross-section
measurements of ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S and ^{36}S sulfur
dioxide for the $B^1B_1-X^1A_1$ absorption band,
Journal of Geophysical
Research-Atmospheres, 査読有, Vol. 117,
D24301, 2012, 1-11,
DOI:10.1029/2012JD017464

[学会発表] (計 4件)

1. S. O Danielache, 遠藤 美朗、鈴木 智也、
上野雄一郎、南部 伸孝、M. Johnson, SO_2
紫外線スペクトルにおける圧力及び同位
体効果、2013年9月27、京都、第7分子
科学討論会, (Oral)
2. S. O Danielache, SO_2 の光解離における波
長依存同位体分別、理論計算による高分
解能スペクトルおよびセルフシールドイ
ング効果、2013年9月12、筑波大学、日
本地球化学会61回年会, (Oral)
3. S. O. Danielache, T. Suzuki, S. Nanbu,
Non-adiabatic calculations of
ultraviolet absorption cross section
of Sulfur Monoxide; Isotopic effects
on the photodissociation reaction、
2013 Goldschmidt Conference, Firenze,
Italy, 2013, August 30th (Oral)
4. Y. Endo, S. O. Danielache, Y. Ueno, S.
Hattori, S. Johnson, N. Yoshida, H. G.

Kjaergaard, Pressure-dependent change
of ultraviolet absorption cross
section of SO_2 isotopologues and
S-MIF、2013 Goldschmidt Conference,
Firenze, Italy, 2013, August 29th
(Poster)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

ダニエラチェ セバスチアン
(Danielache Sebastian)
上智大学・理工学部・助教

研究者番号：00595754