

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05378

研究課題名(和文) 大気微量成分の酸化に関わるクリーギー中間体の分光学的検出手法の確立と速度論研究

研究課題名(英文) Spectroscopic detection and kinetic study on Criegee intermediates relevant to gas phase oxidation of atmospheric trace species

研究代表者

中島 正和 (Nakajima, Masakazu)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：20361511

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：キャビティ・リングダウン分光装置を新たに立ち上げ、気相放電セルと組み合わせることで、可視光領域に予測されるクリーギー中間体のA-X遷移の直接吸収観測を試みた。最も単純なクリーギー中間体であるCH₂Oについて600～700 nmの範囲でスペクトルを探索したが、この中間体に起因する吸収は見出せなかった。今回クリーギー中間体の生成にはCH₂I₂/O₂混合ガスの放電を用いたが、更なるスペクトル探索を進めるためには、スペクトル測定妨げとなるI₂分子を生成することなく中間体のみを効率よく生成する手法の開発が必要であると結論した。

研究成果の概要(英文)：A cavity ringdown absorption spectrometer was built to observe the A-X transition of Criegee intermediates. Combined with a discharge flow cell, a spectral survey of the simplest Criegee intermediate, CH₂O, was carried out in the region of 600-700 nm using the newly built spectrometer. However, absorption spectra originating from CH₂O have not been observed so far, mainly because of the interference of strong I₂ absorption. A new generation method of the intermediate, which does not generate I₂ molecules, is required for a further survey of the A-X transition of the intermediates.

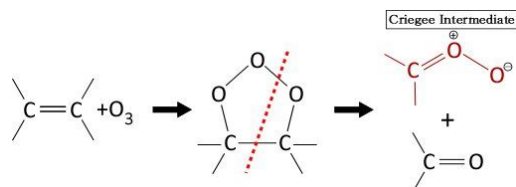
研究分野：分子分光

キーワード：クリーギー中間体 電子スペクトル キャビティ・リングダウン分光 放電生成物

1. 研究開始当初の背景

地球大気微量成分の酸化反応は、対流圏における局所的な環境だけではなく、グローバルな環境変化とも深く関連している。対流圏での酸化反応は主に OH ラジカル、NO₃ ラジカルやオゾンにより開始されると考えられているが、近年では「クリーギー中間体」と呼ばれる酸化カルボニル化合物 R₁R₂COO の大気中での役割に多大な関心を寄せられている。

人間活動に加え、植物や微生物等の代謝によっても対流圏中に大量に放出されているアルケンの一部は、大気中のオゾンと「オゾン分解」と呼ばれる反応を生じて消滅する。この反応で生成される不安定化学種がクリーギー中間体である。オゾン分解反応では、非常に熱励起したクリーギー中間体が生じるが、これは大気微量成分の酸化で最も重要な役割を果たす OH ラジカルを迅速に放出することが知られている。また、N₂ や O₂ などの衝突で熱的に安定化した中間体自体も、大気微量成分の酸化剤として注目されている。



オゾン分解機構

クリーギー中間体は 1950 年代からその存在が提唱されてきたが、最も単純なクリーギー中間体 CH₂OO が初めて気相中で検出されたのは 2008 年のことである。2012 年にはクリーギー中間体と大気微量成分との反応速度定数が実験的に決定され、大気化学の研究者に大きなインパクトを与えたが、この研究ではクリーギー中間体のイオン化検出が用いられており、実験の性質上、大掛かりな波長可変のシンクロトロン放射光を必要としていた。その後、分子分光研究によってクリーギー中間体が紫外領域に強い吸収帯を持つことが明らかになったことで、近年ではこの吸収帯を用いた分光学的検出によって速度論研究が行われるようになってきている。ただし、クリーギー中間体の紫外域吸収帯 (B-X 遷移) は、励起状態が解離性のために 330 nm 付近に極大を持つブロードな吸収帯であるため化学種の選択性に乏しく、この領域に強い吸収帯を持つオゾンや SO₂ 等の大気化学的に重要な化合物が混在する系での速度論研究には適用できない。また、イソプレン等のオゾン分解で生成されると考えられるアルキル置換クリーギー中間体には *anti*, *syn* の配座異性体が存在するが、B-X 遷移を用いた検出では、それらの異性体を正確に区別できないという致命的な欠点がある。これまでの分光学的手法を用いたクリーギー中間体の速度論研究においては、化学種選択性がボトルネックとなっており、その改善が切実に望ま

れている。

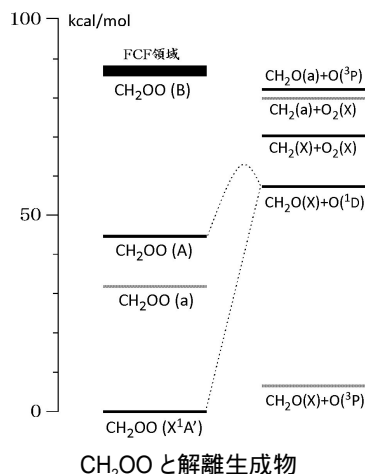
2. 研究の目的

クリーギー中間体が SO₂ や NO₂ 等の大気微量成分と迅速に反応するという最近の速度論実験結果を受け、これまで信じられてきた対流圏の化学が大きく変わることは必至であり、実際にそのような流れになりつつある。クリーギー中間体の実験的研究をさらに充実させるためには、大掛かりな装置を必要とせず、テーブルトップで利用可能な分光学的検出手法の更なる発展が望まれる。

単純なクリーギー中間体である CH₂OO や CH₃CHOO については、紫外吸収以外にもマイクロ波遷移と赤外吸収による分光学的検出が報告されている。そのうち、時間分解型の赤外吸収法はクリーギー中間体の速度論研究における分光学的検出手法となり得るが、その検出感度には大幅な改善が必要である。検出感度の立場からは、電子遷移を用いた分光学的検出手法が圧倒的に有利である。そこで本研究では、クリーギー中間体の新たな電子遷移を探索し、速度論研究に適用可能で分子種選択性に優れた分光学的検出手法の確立と、速度論研究への応用を目指す。

3. 研究の方法

事前におこなった分子軌道計算の結果によれば、もっとも単純なクリーギー中間体 CH₂OO の A-X 遷移は可視光領域に存在すると予測される。さらに、A 状態は結合性の電子状態であることが予測され、A-X 遷移の電子スペクトルにははっきりとした振動構造が現れると期待される。したがって、この A-X 遷移を用いれば、紫外域の B-X 遷移吸収帯を利用した場合と比較して、中間体の分光学的検出における化学種選択性が圧倒的に向上するはずである。そこで本研究では、クリーギー中間体の A-X 遷移を探索し、それを用いた分光学的検出手法を確立することとした。



速度論研究で用いられる分光学的検出手法には、高い検出感度と時間分解能が求められる。この要求を満たすうえで最も優れた手法は波長可変パルスレーザーによるレーザ

一誘起蛍光(LIF)法であり、実際に速度論研究で広く利用されている。しかし、LIF法をクリーギー中間体のA-X遷移観測に適用することは難しいと考えられる。その理由として、分子軌道計算から予測されるA-X遷移モーメントは0.1デバイ程度であり、通常の許容電子遷移に比べて数十分の一程度の遷移強度しか持たないことが挙げられる。この場合、高い尖頭出力を持つパルスレーザーを用いればA-X電子遷移を通して分子を励起することは可能であると考えられる。ただし、A状態の自然放出寿命は長く(数十マイクロ秒)、ガス分子同士の衝突が頻繁に生じる速度論実験条件下では、衝突による無輻射脱励起によって蛍光量子収率の大幅な減少が生じるため、LIFの検出感度が極端に低下する。それに加え、結合性であると予測されるA状態においても、非断熱遷移による前期解離の可能性が捨てきれないため、そもそもA状態が蛍光を発するとは限らない。そこで、直接吸収法をベースとした分光手段を採用する必要があると考えられる。

本計画では、高感度の吸収分光法として既に幾つもの反応速度論研究グループで用いられているキャビティリングダウン分光(CRDs)法による直接吸収観測を試みる。また、時間分解能の観点から、パルス光源を用いたプリミティブなCRD法を用いることとする。まずはこの分光装置を組み上げ、動作確認を行う。

クリーギー中間体の生成手法としては、すでに確立しているヨウ化アルキルラジカルと酸素分子の反応を利用する。この反応を利用して、フローセル中にクリーギー中間体を生成し、CRD法によるA-X遷移の直接吸収の観測を目指す。予備的な分子軌道計算からは、最も単純なCH₂OのA-X遷移が660 nm付近から短波長側に現れると予測されたため、600-700 nmの領域でのスペクトル探査を行う。本研究では最も単純なCH₂Oに加え、そのアルキル置換体もターゲットとしてスペクトル探査と分光学的検出手法の確立、およびそれを用いたクリーギー中間体の速度論研究を進める。

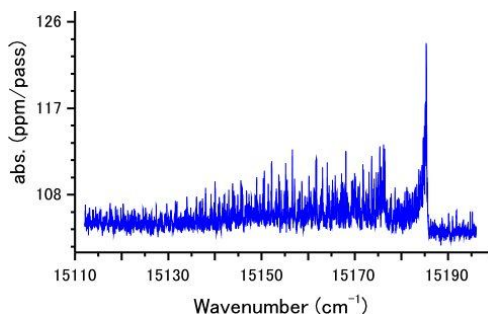
4. 研究成果

放電フローセルに直接取り付け可能な自作のミラーホルダーを作成し、>99.99%の反射率を持つ高反射率ミラー2枚でキャビティを組むことで、CRD分光装置を作成した。この装置はO₂分子の禁制遷移b-Xを観測することで動作確認をおこなった。また、不安定化学種であるクリーギー中間体を生成するため、長さ10 cmのホローカソードを有する放電フローセルを作成し、電極にDCパルス電圧を印加することで放電が生じることを確認した。DCパルス放電法は、パルスレーザーを用いたCRD法と最も相性の良い不安定化学種生成手法であると考えられる。この放電フローセルとCRD装置を組み合わせることで、

N₂ガスやC₂H₂の放電プラズマ中で、準安定状態にある三重項窒素分子や不安定化学種C₂の直接吸収スペクトルが観測できることを確認した。さらに実験条件を突き詰め、遷移強度の小さなC₂分子のPhillips(A-X)遷移(4,0)バンド(遷移モーメント: 0.2デバイ程度)のスペクトルを十分なS/N比で観測することが可能であったことから、クリーギー中間体のA-X遷移についても観測が可能であると判断をした。

CH₂I₂/O₂の混合ガスを放電し、分子軌道計算で遷移の予測される600-700 nmの領域で、CH₂OのA-X遷移の直接吸収観測を試みた。放電電圧やフローセル内部圧力等、様々な条件を変えてCH₂Oの吸収スペクトルを探索したが、これまでにA-X遷移の観測には至っていない。電子遷移強度が予測よりも小さい、もしくはCH₂Oと等電子分子であるオゾンのChappius帯のようにスペクトルが振動構造を示さないブロードな吸収である可能性も示唆される。さらに実験を困難にしたのは、ヨウ素分子I₂の生成である。今回の研究ではCH₂I₂/O₂混合ガスの放電によりCH₂Oを生成しているが、この場合、同時にI₂の生成も避けられない。600-700 nmの領域では、このヨウ素分子が広範囲にわたる吸収を示し、実験感度の向上および目的の遷移の観測・同定を妨げる主要な要因となっている。CH₂I₂の放電で生成するヨウ化メチルラジカルとO₂との反応は、CH₂Oを効率よく生成するために現時点で利用可能な唯一の手法であるが、A-X遷移について更なる探査を進めるためには、ヨウ素を含まない前駆体を利用してクリーギー中間体を効率よく生成するための新たな手法の開発が重要であると結論した。

今回のスペクトル探査ではCH₂I₂前駆体だけの放電で生成する短寿命種の電子遷移が観測されており、CH₂Iラジカル以外にも、この短寿命種がクリーギー中間体の効率的な生成に関与している可能性も否定できない。観測された遷移はCH₂I⁺イオンもしくはカルベンCHIに由来していると考えているが、最終的な分子種同定のためにはスペクトルに現れている回転構造を解析する必要がある。その一環として、これまでにCHIのマイクロ波分光を行い、基底電子状態の精密な回転定



CH₂I₂もしくはCHIと思われる分子の高分解能CRD吸収スペクトル

数および超微細相互作用定数を決定することに成功している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6件)

Masakazu Nakajima and Yasuki Endo, Fourier-transform microwave spectroscopy of dimethyl-substituted Criegee intermediate $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OO})$, The Journal of Chemical Physics (査読有), vol. 145, 244307 (2016年).

DOI: 10.1063/1.4973014

Masakazu Nakajima and Yasuki Endo, Observation of hydroxymethyl hydroperoxide in a reaction system containing CH_2OO and water vapor through pure rotational spectroscopy, The Journal of Chemical Physics (査読有), vol. 143, 164307 (2015年).

DOI: 10.1063/1.4933433

〔学会発表〕(計 5件)

中島正和, 遠藤泰樹, *cis*-00S0 のマイクロ波分光, 第11回分子科学討論会, 2017年9月15日, 仙台

Masakazu Nakajima and Yasuki Endo, FTMW Spectroscopy of *cis*-00S0, 34th International Symposium on Free Radicals, 2016年8月18日, Hayama, Japan

中島正和, 遠藤泰樹, クリーギー中間体 CH_2OO と水との反応生成物、ヒドロキシメチル過酸化水素のマイクロ波分光, 第9回分子科学討論会, 2015年9月17日, 東京

中島正和, 遠藤泰樹, クリーギー中間体を含む分子錯体のマイクロ波分光, 第15回分子分光研究会, 2015年5月22日, 福岡

6. 研究組織

(1)研究代表者

中島 正和 (NAKAJIMA, Masakazu)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号: 20361511