

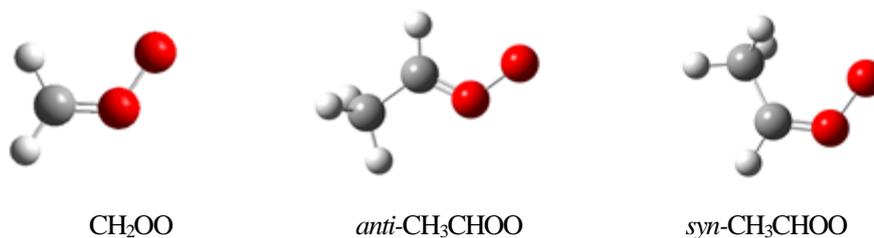
過渡吸収分光法及び理論計算による
クリーギー中間体と水蒸気の反応速度の測定

Transient absorption and theoretical studies
on Criegee Intermediate and water vapor reaction

(台湾中研院 原分所) ○高橋 開人, 林 亮君, 趙 彪, 林 志民

大気中の不飽和炭化水素とオゾンとの反応によって生じる Criegee 中間体(CI) R_1R_2COO は、エアロゾル生成に対して関与するといわれてきたが、きちんとした証拠は得られていない。CI は反応性があまりに高いため、大気中での実測は非常に困難である。したがって、大気中での濃度を見積もるには、その生成および除去速度が必要である。これまでの研究により、生成プロセスに関しては正確な速度定数が提示されているが、除去プロセスに関しては正確な値がまだ得られていない。そこで、我々は量子化学計算と非調和振動計算を利用した反応速度計算手法を開発し、CI 及び水蒸気との二分子反応速度を正確に求めた。さらに、300 から 400nm の間に強い吸収を有する CI の特性を用いて、368nm にて過渡吸収分光法を用いて実験的に CI と水蒸気との反応速度を測定した。

過去の事例により、一番単純な CI : CH_2OO と水蒸気との反応において、室温では水二量体との反応が支配的であることが分かっている。一方で、353K 以上の温度では、 CH_2OO と水分子との反応が重要になる事も計算より示されている。本発表では、一方の水素原子をメチル基に置換した CH_3CHOO と水蒸気との反応に関して詳しく調べた。 CH_3CHOO は置換基の位置によって *anti*-/*syn*-体が存在する。我々の計算から、*anti*-体の反応速度が *syn*-体に比べて、 10^3 速いことが分かった。さらに、水分子との反応が CH_2OO との場合に比べて著しく増加し、室温において *anti*- CH_3CHOO と水分子との反応が支配的になる事が予想された。



そこで、288 から 328K において大気環境中で重要となる水の濃度で実験を行ったところ、下記のような結果が得られた。

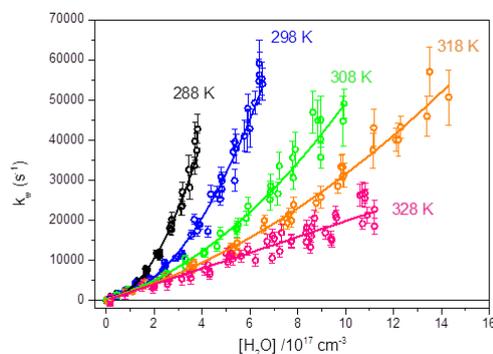


図 1 : *anti*- CH_3CHOO と水蒸気の有効反応速度

CI と水蒸気の有効反応速度 k_w は下の式が示すように、水分子(k_m)と水二量体(k_d)の寄与で記述することが出来る。水三量体以上の水クラスターは今回調べた温度では濃度が低いため無視できる。

$$\frac{d[CI]}{dt} = k_w[CI] = -(k_d K_{eq}[H_2O]^2 + k_m[H_2O])[CI]$$

ここで、 K_{eq} は Rusic が求めた、 $2H_2O \leftrightarrow (H_2O)_2$ の平衡定数である。 k_w の水蒸気濃度依存性より、288K では、 $[H_2O]^2$ の依存性が強いものに対して、328K では $[H_2O]$ の寄与が大きいことが図1より見受けられる。その間の温度では両方の寄与が混ざっているため解析が難しくなるが、この温度領域では $k_d(T)$ も $k_m(T)$ もアレニウスの温度振る舞いをする事が計算より分かっているため、 k_w の温度と水蒸気濃度の関係性を下の式によってフィットした。

$$k_w(T, [H_2O]) = A_m e^{-\frac{E_m}{RT}}[H_2O] + A_d e^{-\frac{E_d}{RT}}K_{eq}(T)[H_2O]^2$$

ここで、 $A_{m/d}$ と $E_{m/d}$ は水分子と水二量体のアレニウス式の pre-exponential factor と activation energy である。これらのフィットより、得られた反応速度を下の表にまとめた。計算より予想された値は括弧に示されている。

anti-CH ₃ CHOO exp (calc)			CH ₂ OO exp (calc)	
温度 (K)	k_d ($10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$)	k_m ($10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$)	温度(K)	k_d ($10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$)
288	8.98 (2.83)	1.32 (3.66)	283	1.21 (1.13)
298	4.40 (1.62)	1.31 (3.42)	298	0.74 (0.55)
308	2.26 (0.96)	1.30 (3.21)	311	0.48 (0.31)
318	1.21 (0.59)	1.30 (3.03)	324	0.33 (0.19)
328	0.67 (0.37)	1.29 (2.87)		

過去に測定された CH₂OO の k_d と対比したところ、絶対値及びその温度依存性両方とも anti-CH₃CHOO の k_d の方が大きいことが分かった。その一方、anti-CH₃CHOO の k_m に関してはほとんど温度依存性を示さないことが分かった。計算結果はこれらと同じ傾向を示している。なお、anti-CH₃CHOO の反応速度の絶対値に関しては、 k_d を過小評価したのに対して、 k_m を過大評価したため、室温において anti-CH₃CHOO と水分子の反応が支配的になる結果を得た。だが、実際に過渡吸収分光法より得られた値では、一般に大気中で重要となる水蒸気の濃度 $[H_2O] = (1.0 \sim 10.0) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ では、水二量体との反応が 70% そして水分子との反応が 30% 寄与することが分かった。

本研究では、CI の置換着による水蒸気との反応の性質の違いを実験、計算より示した。