

分子科学と大気化学 (理研) ○鷺田伸明

本講演においては平成13-16年にかけて行われた特定領域研究「大気化学・燃焼化学における新規ラジカル連鎖反応」の成果を中心に話をする。この研究では物理化学(分子科学)の研究において得られた成果をいかに大気化学の現代的問題に直接結びつけられるかが主要なテーマの一つであったからである。それに加えて、一般的な話を少しする予定である。

物理化学(分子科学といってもよい)で得られる知見を直接地球環境問題に結びつけた優れた最初の研究は反応速度のアレニウス式でよく知られている物理化学者アレニウスによる地球温暖化に係わる研究であった。1896年に発表された彼の「大気中の炭酸(CO₂のこと)の地表温度への影響について」と題する論文において、アレニウスは地表からの赤外放射に対するCO₂の吸収係数を様々な工夫をこらして推定し、CO₂が当時の濃度(約300ppm)の0.67、1.5、2.0、2.5、3.0倍になったときの地表温度を緯度別、季節別に算出し、その結果CO₂濃度が0.67、1.5倍になったときに平均地表温度はそれぞれ-3、+3度C、2倍になったときで+5-6度C変化するとの値を算出している。

このアレニウスの問題への取り組み姿勢はよく我々が使う「……研究は環境研究にとって重要である」といった安易な姿勢で無い点において、物理化学者の環境研究への取り組みの一つの規範を示している。我々は出来る限りアレニウスの姿勢で特定領域研究に取り組んだのであるが、その成果を2つほど以下に示す。

(1) O₂-H₂O錯体の分光研究と錯体の全球マップによる放射収支に関する影響評価

まず遠藤(東大・総合文化)らによるO₂-H₂O錯体のマイクロ波-ミリ波二重共鳴法研究によって以下の事が分かった。水分子は酸素分子に対して結合エネルギーが0.5kcal/mol程度の弱いファンデルワールス結合をしている。実験結果は水分子の二つの水素核が等価である事を示しており、また重水素体の水分子を含む錯体の回転定数から図-1の構造であると結論された。

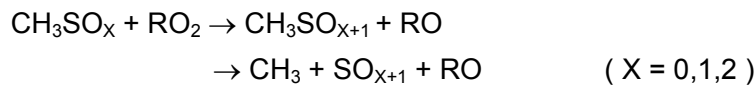
次に橋本(首都大東京・理)らは実験で得られた回転定数をよく再現する高精度量子化学・振動計算を行い、図-2の平面構造が最安定であると結論した。この構造で零点振動(図-2の大振幅振動)を考慮すると、回転スペクトル上は図-2の二つの安定な配向の平均的な構造が観測されることになり、見かけ上図-1をとるとした実験と矛盾しない事を示した。その際、大振幅振動のバリエーションはわずか0.07kcal/molである。さらに橋本らは平衡定数を錯体及び単体分子の分配関数および零点振動も考慮した結合エネルギーから求めた。その際、振動の非調和性を考慮し、結合エネルギー、零点エネルギー、各振動準位のエネルギー、振動準位数を正確に求めて、分配関数及び平衡定数を計算した。

最後に笠井(通信総研)らは得られた平衡定数とNCEP気象データ(対流圏は英国気象台、成層圏は米国NASAの気象データ)からの全球の気温、気圧、水蒸気圧を組み合わせ、O₂-H₂O錯体の全球グローバル分布図を作成した。O₂のみならず水蒸気を含む錯体の太陽光の吸収量は大気全体の吸収量の2.6%に相当すると推算された。

(2) 硫黄化合物の大気中での新連鎖酸化反応

自然起源の大気中硫黄化合物の50%以上を占める硫化ジメチル、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 、(略称DMS)は大気中で主にOHラジカル反応により CH_3S ラジカルを生成する。 CH_3S ラジカルは O_2 との反応が極めて遅いため、大気中では主に O_3 や NO_2 によって酸化されるとされてきた。本研究においては光イオン化質量分析法による反応速度・反応機構の研究によって、 RO_2 ラジカルを酸化剤とした CH_3S ラジカルの新しい段階的酸化反応が見出された。この反応では CH_3S は RO_2 から酸素原子を貰うことにより、 CH_3SO 、 CH_3SO_2 、 CH_3SO_3 と段階的に酸化され、最終的には硫酸またはメタンスルホン酸に変換されるのであるが、反応全体が新しい連鎖反応で進行することが示された点が重要である。 RO_2 ラジカルは大気化学ではNOを NO_2 に酸化する働きのみが取り上げられてきたが、含硫黄ラジカルを酸化する新しい機能が提案された。

反応は以下の反応機構でまとめられる。



ROラジカルは O_2 やNOの存在下で HO_2 やOHラジカルを再生するので、反応全体が連鎖反応となる(図-3)。

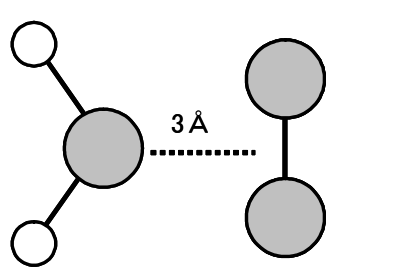


図-1

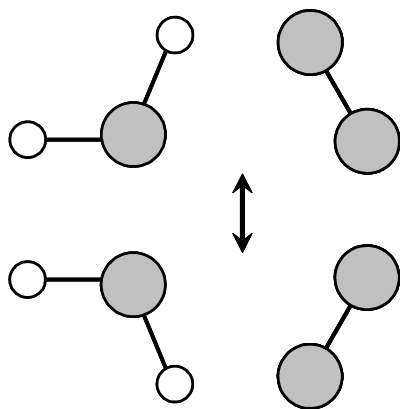


図-2

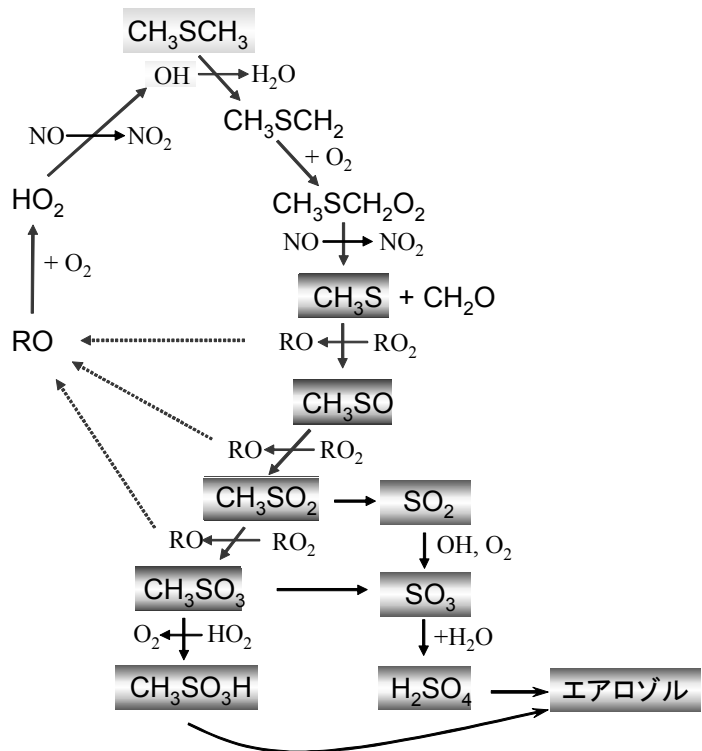


図-3