



Title	エチレンのオゾン分解から生成する安定化クリーギー中間体とカルボン酸および水蒸気との反応性に関する研究
Author(s)	矢嶋, 亮次
Citation	北海道大学. 博士(環境科学) 甲第13117号
Issue Date	2018-03-22
DOI	10.14943/doctoral.k13117
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/88885
Type	theses (doctoral)
File Information	Ryoji_Yajima.pdf



[Instructions for use](#)

平成29年度

博士学位論文

エチレンのオゾン分解から生成する安定化クリーギー中間
体とカルボン酸および水蒸気との反応性に関する研究

**Studies on Reactivity of the Stabilized Criegee Intermediate,
produced by Ethene Ozonolysis, toward Carboxylic Acids and
Water Vapor**

北海道大学大学院

環境科学院環境物質科学専攻

ナノ環境材料コース

矢嶋 亮次

目次

第一章 序論

1.1 大気中の揮発性有機化合物とエアロゾル.....	2
1.2 気相における不飽和炭化水素のオゾン分解とクリーギー中間体の反応性.....	5
1.2.1 不飽和炭化水素の気相オゾン分解.....	5
1.2.2 sCI の二分子反応.....	6
1.2.3 sCI と水蒸気との反応.....	8
1.2.4 sCI とカルボン酸との反応.....	9
1.3 本論文の目的.....	10
第一章 参考文献.....	12

第二章 実験および解析方法

2.1 フローチューブを用いたエチレンのオゾン分解反応実験.....	16
2.2 化学イオン化質量分析計 (CIMS)	18
2.2.1 化学イオン化質量分析装置の概要.....	18
2.2.2 CIMS の水の信号強度の校正.....	25
2.2.3 CIMS のカルボン酸の信号強度の校正.....	26
2.2.4 CI-イオン化測定法における検出感度.....	32
2.3 オゾン分解反応によるオゾン消費量の見積もり	33
第二章 参考文献.....	34

第三章 CH₂OO と酢酸および水蒸気との反応

3.1 緒言	36
3.2 方法	38
3.2.1 CH ₂ OO + 酢酸の反応実験	38
3.2.2 酢酸ボトルの調製	39
3.2.3 CH ₂ OO と酢酸の反応の速度論解析式.....	41
3.3 結果と考察	46
3.3.1 相対反応速度定数の決定	46
3.3.2 sCI 収率 y_{sCI} の見積もり	53
3.4 結論	57
第三章 参考文献.....	58

第四章 CH₂OO と C₆, C₈-カルボン酸および水蒸気との反応

4.1 緒言	6 2
4.2 実験方法	6 3
4.2.1 反応実験系と実験方法	6 3
4.2.2 カルボン酸の導入方法	6 4
4.2.3 カルボン酸検出感度	6 5
4.2.4 CH ₂ OO + 有機酸の反応速度定数解析式	6 7
4.3 結果と考察	6 9
4.3.1 反応速度定数 k_{C_6} , k_{C_8} の決定	6 9
4.3.2 カルボン酸付加生成物の割合 y_{adduct} について	7 2
4.3.3 HMHP の生成と水蒸気濃度の関係	7 4
4.3.4 CH ₂ OO をユニットとしたオリゴマーの濃度測定	7 6
4.4 結論	7 8
第四章 参考文献	7 9

第五章 大気化学的考察

5.1 本研究で得られた k_{C_6} , k_{C_8} の考察	8 2
5.2 カルボン酸と水二量体の大気での寄与率 R	8 4
5.3 生成物の揮発性	8 7
5.4 結論	8 9
第五章 参考文献	9 0

第六章 総括

総括	9 2
----------	-----

第一章

序論

1.1 大気中の揮発性有機化合物とエアロゾル

地球は、様々な気相成分を微量に含んだ大気でおおわれている。大気の圧力は地表で最も高く、地表からの高度の上昇に伴い低下していく。一方、大気の温度は地表で最も高いものの、高度の上昇に対しては単調な低下を示さない。大気の温度と高度の関係から、大気は高度範囲によって区別される。特に、地表から高度約十数 km 以下の範囲を対流圏と呼ぶ。対流圏では大気の循環が活発で、対流圏内に放出された気相成分などは、その寿命にも依存するものの、対流圏内全体に比較的速く拡がることことができる。地表への主な熱源は太陽からの光であり、局所的な地表の温度変化は大気の温度分布にも影響を与える。また、太陽光のエネルギーや加熱された地表からの光のエネルギーの一部は大気にも吸収される。このエネルギーの移動は大気に含まれる成分に影響される。

気相中に浮遊する凝縮相の粒子をエアロゾルと呼ぶ。大気中のエアロゾルは、その大きさ（粒径）に基づき、粗大粒子（粒径が 1–10 μm ）と、微小粒子（粒径が 0.01–1 μm ）とに分類される。エアロゾルの粒径は大気中のエアロゾルの力学的、光学的特性や、その滞留時間、分布などの特徴に影響を与える。大気中のエアロゾルは光に対して影響を及ぼす。エアロゾルの光に対する影響は、エアロゾル表面での光の反射、エアロゾル近傍での光の回折、エアロゾル内部を通過した光の屈折、反射として現れる。エアロゾル後方の物体からの光がこのような影響を受けることにより、視程の悪化がもたらされる。また、大気中の湿度変化に伴う霧やもやの発生は、視程を著しく悪化させる。エアロゾルが光に対して影響を及ぼすことは、大気中を伝播する光によるエネルギーの移動にも影響を与える。そのためエアロゾルは気候へ影響を及ぼす。さらにエアロゾルは、健康への影響も懸念されている。大気中のエアロゾルは、呼吸を通して人体に吸引されると、気管支、肺などの呼吸器系に沈着する。沈着する割合はエアロゾル粒径に依存し、微小な粒子ほど呼吸器系の深部（肺胞など）にまで到達すると考えられている。近年顕在化している PM2.5 も、健康影響が懸念されている微小粒子である。

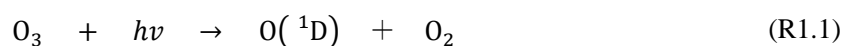
大気中に存在するエアロゾルはその供給過程に基づき分類することができる。対流圏内の風が地表や海面に吹き付けられることによって、土壌からの土埃や海塩などの粒子状物質が大気中へ供給される。このように粒子状の状態で大気中に供給される粒子は一次粒子と呼ばれる。一方、大気中の気相成分が物理変化や化学反応を通して凝縮し粒子を生成する。このような粒子は二次粒子とよばれる。

二次粒子を生成する代表的な気相成分として、石炭燃焼などから放出される二酸化硫黄 SO_2 が挙げられる。 SO_2 は、大気中の酸化反応を受け、硫酸 H_2SO_4 に化学的に変換される。硫酸は、極めて揮発性が低いため、容易に凝縮し、二次粒子となる。二次粒子の生成源となる気相成分の大気中への放出量、その分布、あるいは化学的性質を詳しく調べる事は、二次粒子のもたらす大気への影響を評価するために必要である。

二次粒子の生成には、大気中に気相で存在する揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds, VOC）も大きな影響を及ぼしている。VOC には、エタン、プロパンなど比較的

簡単な構造のものから、モノテルペン類のような複雑な構造を持つものまで含まれる。VOCの放出源とその量に関する情報は、実大気での気相成分の組成や二次粒子の生成の評価や予測において非常に重要である。大気中へのVOCの年間放出量は1300 Tg (1 Tg = 10^{12} g)で、そのうち自然由来のVOCの年間放出量は、VOC放出量総量のほとんどにあたる1100 Tgを占めると推定されている^[1]。個別のVOCの大気への放出量を見ると、ブナなどの落葉広葉樹から主に放出されるイソプレン C_5H_8 の年間放出量が最も高く、マツなどの針葉樹から放出されるモノテルペン類も含めると、大気へのVOC放出量の過半数を占める。一方、人為起源VOCの年間放出量は約200 Tgであり、その中には、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素や、炭素数12程度までの脂肪族炭化水素が含まれる。炭素-炭素二重結合を持つ不飽和炭化水素の中で、最も単純な構造を持つエチレン C_2H_4 は、生物起源、人為起源の両方の発生源から大気に放出され、その年間放出量は35 Tg、そのうち生物起源からの放出量は22 Tgと推計される^[2]。

大気に放出されたVOCは気相酸化反応を受ける。大気中の酸化反応を引き起こす代表的な酸化剤として、OHラジカル、 NO_3 ラジカル、オゾンの3つの化学種が挙げられる。この中でもOHラジカルは、最も主要な大気酸化剤である。対流圏大気でOHラジカルは、主に次のようにオゾンの光分解反応を通して生成する。



ここで $O(^1D)$ は、励起状態の酸素原子を表す。反応R1.1を起こす太陽光の波長 λ は、約340 nm以下であるため、地表付近の太陽光 ($\lambda > 290$ nm) でも、この反応によるOHラジカルの生成は、十分起こりうる。ただし、この反応は太陽光を必要とするため、OHラジカルの濃度は日中に高く (約 10^6 molecules cm^{-3})、夜間は非常に低い (10^4 molecules cm^{-3} 以下)。VOCのOHラジカルによる酸化反応は、OHによるVOCからの水素原子の引き抜き、あるいは、不飽和炭化水素の場合は、VOC中の炭素-炭素二重結合へのOHの挿入により開始される。酸化反応は様々な経路を通して進み、一部は、二酸化炭素と水を生成する完全酸化に向かうため、もとのVOCよりも低分子量で揮発性の高い化学種を生成するが、残る一部は、極性官能基を分子内に持った、揮発性の高い化学種を生成し、凝縮過程を通して二次粒子生成に寄与する。このようにVOCの酸化反応から生成した低揮発性有機化合物由来の二次粒子は、二次有機エアロゾル (Secondary Organic Aerosols, SOA) とよばれる。容積が数 m^3 から数十 m^3 の環境チャンバーを用いた実験では、トルエンのような芳香族炭化水素のOHラジカルによる酸化反応により、SOAの生成することが報告されている^[3]。また、最近の室内実験研究は、イソプレンのOHラジカルによる酸化反応が、全地球レベルでのSOA生成に影響を及ぼしていることが示唆されている^[4]。イソプレンは炭素原子を5個しか持たないため揮発性が高く、そのOHラジカルによる気相酸化生成物もSOAには寄与しないと

以前は考えられてきたが、気相-粒子相間の不均一反応や粒子相内での液相酸化反応、オリゴマー化反応を通して、SOA に寄与しうる低揮発性有機化合物が生成することが、実験的に見出されている¹⁴⁾。

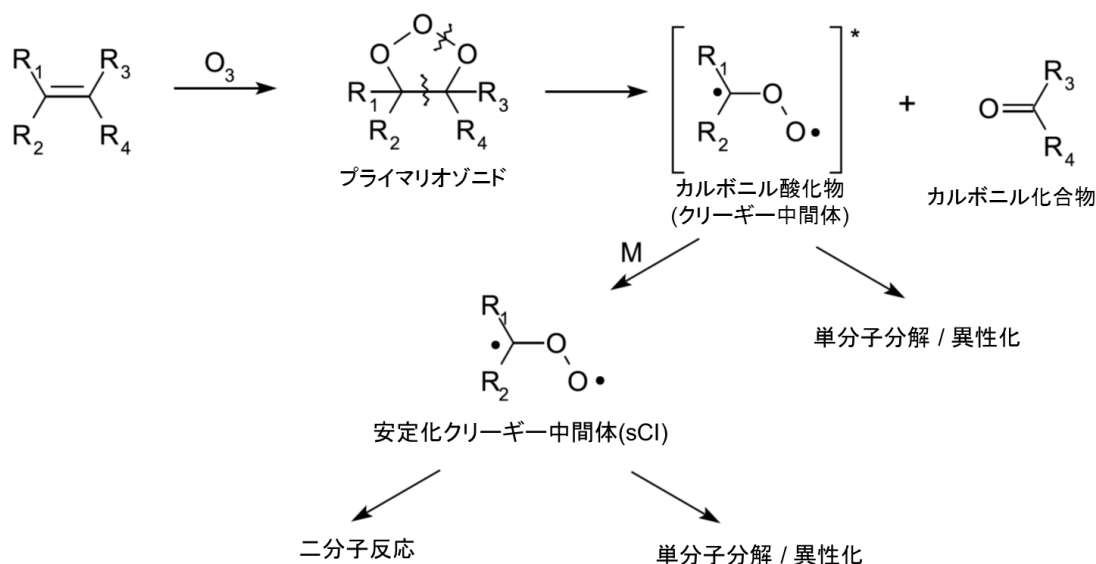
OH ラジカルによる酸化反応が日中に重要であるのに対して、オゾンは、日中、夜間を通してある程度の濃度（体積混合比で数十 ppbv）で存在し、VOC の酸化反応に関与する事ができる。VOC の中で、大気中の濃度レベルのオゾンにより酸化を受けるものは、炭素-炭素二重結合を持った不飽和炭化水素である。これには、エチレンや生物起源のイソプレン、モノテルペンが含まれる。不飽和炭化水素のオゾンによる酸化反応は、次の 1.2 節で詳述するが、OH による酸化反応と同様に、極性官能基を持った低揮発性の有機化合物を生成しうる。特に、分子量の高いモノテルペンとオゾンとの反応による生成物は、SOA 生成に寄与する可能性が高く、代表的なモノテルペンである α -ピネンを中心に、オゾンとの反応による SOA の生成収率の測定¹⁵⁾や、SOA 生成に実際に寄与する酸化生成物の同定¹⁶⁾などが精力的に行われている。また、後述するように、イソプレンなどの比較的小さな分子とオゾンの反応からも SOA が生成することが実験的に見出されている¹⁷⁻⁹⁾。しかし、不飽和炭化水素とオゾンとの反応には未知な点も多く、SOA 生成に至る化学的機構は十分解明されていない。

1.2 気相における不飽和炭化水素のオゾン分解とクリーギー中間体の反応性

1.2.1 不飽和炭化水素の気相オゾン分解

気相中での不飽和炭化水素とオゾンの反応機構を Scheme 1.1 に示す。

Scheme 1.1 不飽和炭化水素のオゾン分解反応機構



不飽和炭化水素とオゾンの反応は、不飽和炭化水素の炭素-炭素二重結合へのオゾンの環化付加により開始される。この付加生成物は、1, 2, 3-trioxolane または **primary ozonide** とよばれる。この反応は発熱反応で、生成した **primary ozonide** は高い内部エネルギーをもつため、速やかに分解する。この分解反応では、オゾンが付加した炭素-炭素結合と、もともとオゾンであった O-O-O 結合の 1 つが解離することにより、2 個の分子を生成する。そのため、不飽和炭化水素とオゾンとの反応は、オゾン分解 (**ozonolysis**) と一般的に呼ばれる。**Primary ozonide** の分解で生成する 2 個の分子のうち、1 つはカルボニル化合物であり、もう 1 つは、カルボニルにさらに酸素原子が 1 つ付け加わったカルボニル酸化物 (**carbonyl oxide**) である。カルボニル酸化物は励起状態で生成するため、寿命が短い中間体と考えられる。この中間体は、オゾン分解反応機構を提唱した化学者の名前 (**Rudolph Criegee**) を取って、クリーギー中間体とよばれる。

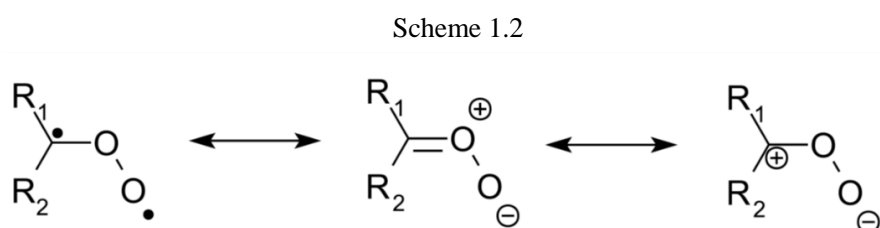
励起状態のクリーギー中間体は、さらに分解反応を起こし、一酸化炭素や二酸化炭素などの分子、水素原子、OH ラジカルなどを生成する^[10]。特に OH ラジカルは、上述のように、対流圏大気における主要な酸化剤であり、不飽和炭化水素のオゾン分解反応は、夜間における OH ラジカルの重要な生成源として注目されている。

一方、励起状態のクリーギー中間体の中には分解を起こさず、他の大気分子 (第三体 M) との衝突を通じて安定化するものもある。これを安定化クリーギー中間体 (**stabilized Criegee**

Intermediate, sCI) とよぶ。sCI は、他の大気微量成分との二分子反応により、SOA 生成を含む大気化学過程に関与する可能性が高いと考えられるが、反応速度や反応機構、反応生成物に関して不明な点が多い。そのため、オゾン分解反応の大気環境に対する定量的な評価は、現状では困難である。

1.2.2 sCI の二分子反応

クリーギー中間体は、Scheme 1.1 のように、酸素原子が結合した炭素原子と末端の酸素原子に不対電子を持ったビラジカルとして書き表されることが多いが、実際には、Scheme 1.2 に表したように、いくつかの限界構造式による共鳴混成体であると考えられている^[10]。



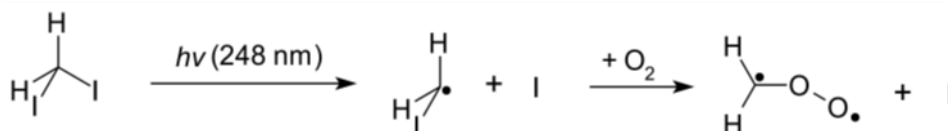
Scheme 1.2 の中央と右端の限界構造式は、双性イオンとなっている。また、中央の限界構造式から、クリーギー中間体の炭素-酸素結合は、二重結合性を帯びていることがわかる。このことは、Scheme 1.2 の R_1 と R_2 で表された 2 つの置換基が異なる場合、2 種類の配座異性体 (conformer) が存在することを意味している。クリーギー中間体がこのようにビラジカル性と双性イオン性の両方を帯びていることが、sCI の多様で複雑な反応性に反映していると考えられる。

sCI とある特定の反応相手との二分子反応に対する速度定数の決定は、ごく最近まで困難とされてきた。その理由は、オゾン分解からは sCI 以外にも、カルボニル化合物やカルボン酸など、sCI と反応しうる化学種が生成し、これらとの反応による sCI の消失が無視できないからである。また、sCI を直接検出するための有効な方法がなかったことも、sCI の消失速度を実測することを困難としてきた。このため、初期には、不飽和炭化水素とオゾンの系に、sCI の反応相手となりうる特定の化学種を大過剰に添加して、その化学種との反応を優先的に起こし、反応生成物を定量することで、相対的な二分子反応速度定数を間接的に求める研究が主になされた。また、オゾン分解反応で消費される不飽和炭化水素やオゾンの量も測定することで、オゾン分解から sCI が生成する割合 (収率) を決定する研究もなされた。このような相対反応速度の測定研究では、 CH_2OO と他の分子との二分子反応速度定数が、不飽和炭化水素のオゾン分解反応の速度定数よりも一般的に高いため、最終的な反応生成物の濃度が低く抑えられるという共通の問題点が指摘されている^[11]。

近年、米国サンディア国立研究所の Craig A. Taatjes 博士のグループは、オゾン分解とは別の反応を用いることにより、比較的高濃度のクリーギー中間体を選択的に発生させる方法

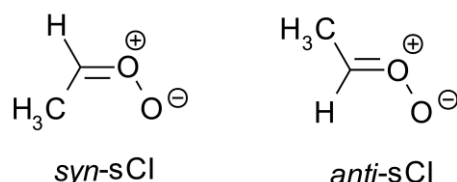
を考案した^[12]。この方法では、ジヨードアルカンの光分解によりクリーギー中間体を生成した。例として、ジヨードメタン CH_2I_2 の光解離から CH_2OO が生成する過程^[12]を Scheme 1.3 に示す。

Scheme 1.3



さらに彼らは、光イオン化質量分析法によりクリーギー中間体の直接観測に成功し、 CH_2OO と他分子との二分子反応速度の直接測定を可能とした。こうした直接測定法により、Taatjes のグループは、 CH_2OO と様々な大気微量成分分子との二分子反応速度定数を実験的に決定した^[12]。Taatjes のグループはさらに、炭素数が 2 個のクリーギー中間体 (C_2 クリーギー中間体) である CH_3CHOO も同様の方法で生成し、その反応速度測定を行った^[13]。上述のように、クリーギー中間体の炭素-酸素結合は二重結合性を帯びるため、 CH_3CHOO には次のような 2 つの配座異性体が存在する (Scheme 1.4)。

Schem 1.4



彼らは、*syn* 体と *anti* 体で光イオン化スペクトルが異なることに着目し、光イオン化質量分析法に用いるイオン化光の波長を変えることで、*syn* 体と *anti* 体を選択的に検出することに成功した。ジヨードアルカンの光分解では *syn* 体と *anti* 体の両方が生成するが (これはオゾン分解でも同様であるが)、この選択的な検出方法を用いることで、*syn* 体、*anti* 体の反応性を個々に決定することが可能となった。その結果 *syn*- CH_3CHOO と *anti*- CH_3CHOO では、水蒸気との反応性などが大きく異なることが見出された。

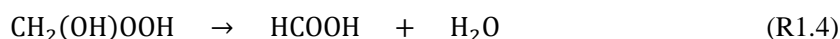
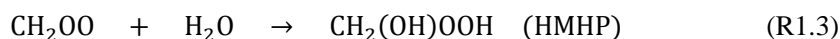
Taatjes らの考案した手法は、他の研究グループによっても用いられ、 CH_2OO 、*syn*-および *anti*- CH_3CHOO と様々な成分との二分子反応速度定数が決定された。また、同じ手法は $(\text{CH}_3)_2\text{COO}$ にも応用されているが、これよりも複雑なクリーギー中間体への応用は難しい。これはヨウ化アルキルの光分解でクリーギー中間体を生成する経路と競合する経路 (ヨウ化アルキルペルオキシラジカルの生成経路) が有利になるからである。また、ヨウ化アルキルの光分解からのクリーギー中間体に関する反応性の研究は、基本的に減圧条件 (数 Torr か

ら数百 Torr) で行われることが多く、大気圧下のオゾン分解反応から生成した安定化クリーギー中間体 sCI の反応性と同じであるかどうかに関しては、議論の対象となっている。

以上のことから、直接反応速度研究で様々なクリーギー中間体と他分子との二分子反応速度定数が決定されている一方で、従来のオゾン分解反応から生成した sCI の相対的な反応性を詳しく調べる研究が近年でも続けられ、イソプレンや α -ピネンなどのオゾン分解から生成するより複雑な sCI にも応用されている^[14, 15]。

1.2.3 sCI と水蒸気との反応

水蒸気は対流圏大気において普遍的かつ比較的高濃度で存在し、クリーギー中間体との二分子反応の相手として重要であることから、クリーギー中間体と水蒸気との反応は、間接的手法、直接的手法の両方によって、これまで詳しく調べられている。Neeb らは、CH₂OO と水蒸気との反応により、付加生成物である hydroxymethyl hydroperoxide (HMHP) が生成することを見出した^[16]。そして HMHP が分解して、ギ酸と水を生成することも提案している。



CH₂OO と水分子との反応から HMHP が生成することは、他の研究でも報告されている^[17]。

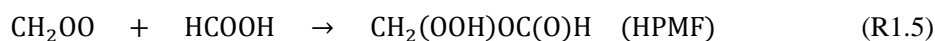
ジヨードアルカンの光分解 k から生成したクリーギー中間体に対しても、水との反応性が調べられている。CH₂OO と水分子との反応に対する直接反応速度研究は、はじめ水蒸気濃度が比較的低い条件で行われ、その反応速度定数の上限値は $4 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であると見積もられた^[12, 18, 19]。この値は CH₂OO とカルボン酸の反応速度定数の値と比べて 5 ~ 7 桁低く、それゆえ有機酸との反応は H₂O との反応と競合しうると結論された^[20]。しかし、CH₂OO は水二量体(H₂O)₂ に対して高い反応性を示すと理論的研究により予測されており^[21, 22]、より高い水蒸気濃度での測定を通じて、このことが最近支持されている^[23-27]。いくつかのグループによって行われた直接反応速度研究から、CH₂OO と (H₂O)₂ の二分子反応速度定数として $(4-7.4) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の範囲の値が報告されている。また、Berndt ら^[23] は SO₂ および水蒸気が存在する条件の下でエチレンのオゾン分解からの CH₂OO の相対的な反応性を調べ、CH₂OO と水の反応速度が水蒸気濃度に対して二次で依存することを見出している。このことは、CH₂OO が水の二量体と反応している事を強く示すものである。ごく最近 Berndt ら^[27] は、安定化 CH₂OO の大気中での反応は、水二量体との反応により決定されると結論している。

より複雑なクリーギー中間体、*syn*-および *anti*-CH₃CHOO や (CH₃)₂COO と水との反応性も、ヨウ化アルキルの光分解を利用して調べられている。CH₃CHOO に対しては、*syn* 体と水分子との反応性が非常に低い (二分子反応速度定数が $10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ かそれ以下) のに対して、*anti* 体と水分子との反応性が高い (二分子反応速度定数が約 $10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$)

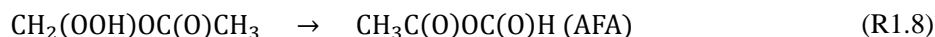
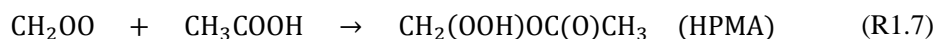
s⁻¹) 程度と比較的高いことが見出されている。この *syn* 体と *anti* 体での反応性の違いは、量子化学計算からも支持されている^[28]。水蒸気あるいは水二量体との反応は、大気中のクリーギー中間体の行き先を決める重要な因子であり、そのため、反応速度定数の値は、個々のクリーギー中間体においてきわめて重要な情報である。

1.2.4 sCI とカルボン酸との反応

1.2.2 節で述べた sCI の二分子反応の研究において、カルボン酸との反応も重要な対象の 1 つとなってきた。初期の相対反応速度で Neeb ら^[16, 29, 30]は、最も簡単な構造のクリーギー中間体である CH₂OO をエチレンのオゾン分解から生成し、これとギ酸、酢酸との反応について調べた。彼らは 293 K における CH₂OO と HCOOH の反応速度定数が CH₂OO と H₂O の反応速度定数に対して 14000 倍高いと報告している。しかし、大気中における水蒸気濃度に比べてギ酸の濃度は 10⁶ から 10⁷ ほど低いため、CH₂OO とギ酸の反応は大気中では重要ではないと結論している。また彼らは、CH₂OO とギ酸の反応により、これらの付加生成物である hydroperoxymethyl formate (HPMF) が生成し、これがさらに脱水して、無水ギ酸 formic anhydride を生成することを、フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 法で見出した。



Neeb らは、さらに、エチレンのオゾン分解から生成する CH₂OO と酢酸の反応生成物も調べ、ギ酸との反応の場合と同様に、付加生成物である hydroperoxymethyl acetate (HPMA) とその脱水生成物である acetic formic anhydride (AFA) が生成することを確認している^[16]。



その後、Welz ら^[20]は、ジヨードアルカンの光分解から生成した CH₂OO、*syn*-および *anti*-CH₃CHOO とギ酸、あるいは酢酸との反応を低圧条件 (4–5 Torr) で調べ、その二分子反応速度定数を (1.1–5) × 10⁻¹⁰ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ と求めた。これらの反応速度定数は対流圏モデルで用いられている反応速度定数に対して 1 桁以上も大きい^[9]。Welz らは、彼らが測定した反応速度定数に基づき、カルボン酸が対流圏において sCIs の重要な反応相手となることを予測している^[20]。彼らはこれらのクリーギー中間体がより大きなカルボン酸においても同等の反応性を示すと仮定し、クリーギー中間体と大きなカルボン酸との反応は、低揮発性の付加生成物の生成を経て SOA の生成に寄与しうることを提案した。

最近、坂本ら^[31]は、エチレンのオゾン分解反応から SOA が生成することを見出した。この研究では、まず気相中で生成した HPMF などの有機ヒドロペルオキシドに、さらに複数の CH₂OO が付加(挿入)したオリゴマー体が生成し、これが気相一粒子相分配を通して SOA に寄与することが示唆された。また、その後の研究により、同様の反応が、イソプレンのオ

ゾン分解でも起こり、オリゴマー生成を通して SOA が生成されていることが報告されている^[32, 33]。これらの反応により生成したオリゴマーはヒドロペルオキシ基を持っており、分子内の酸素原子を多く含んでいるため、粒子相内に取り込まれた場合、粒子相反応における重要な酸化剤として働く可能性が示唆されている^[33]。また、最近の研究では、このような化学種は酸性粒子に取り込まれやすいことが観測されている^[34]。

1.3 本論文の目的

本研究では、最も単純な構造を持つクリーギー中間体 CH_2OO をエチレンのオゾン分解から大気圧下で生成し、その水蒸気、カルボン酸に対する相対的な反応性を対象とした室内実験を行った。エチレンのオゾン分解をフローチューブ内で起こし、気相中に含まれる生成物を定量した。生成物の濃度測定には、化学イオン化質量分析法（chemical ionization mass spectrometer; CIMS）を用いた。

本研究の実験の特長の一つは SOA 生成に至る過程の初期の段階を調べている点である。これにより SOA を形成するような比較的揮発性の低い化合物が粒子を生成せず、気相中に存在する間に、定量されることが期待される。もう一つの特長は、CIMS を用いた測定がその場（in situ）、実時間（real time）で行われており、これにより CH_2OO とカルボン酸の反応による生成物を直接測定して定量している点である。これらの反応生成物は、不安定なものが多く、捕集、濃縮などを用いる事ができないため、これまで分析、定量された例はきわめて少なかった。 CH_2OO とカルボン酸との付加生成物を CIMS により直接測定することによる、定量的な研究はこれまでにない。

本研究ではまず、酢酸と水蒸気存在下における CH_2OO の反応性を調べることで、 CH_2OO と酢酸の反応と CH_2OO と水二量体の反応との相対的な反応性を決定する実験を行った。さらに、エチレン濃度の異なる条件での実験結果から、エチレンのオゾン分解から生成する安定化 CH_2OO の収率を間接的に見積もった。前述のように、 CH_2OO と比較的小さなカルボン酸である酢酸や、水二量体との反応速度定数は、減圧条件下で直接的に決定されている。本研究で得られた結果を、これらの結果と比較することにより、本研究で用いた方法の妥当性を評価するとともに、クリーギー中間体の生成方法や反応圧力の違いが、反応性に及ぼす影響の有無を確かめた。

カルボン酸の揮発性と付加生成物の揮発性との間には相関があると考えられる。そのため、酢酸よりもさらに揮発性の低いカルボン酸と CH_2OO との反応生成物は、SOA 生成に対してより大きく影響を与えるという点で非常に重要であると考えられるが、 CH_2OO と低揮発性のカルボン酸との反応速度定数の報告はこれまでにない。そこで、本研究では CH_2OO と酢酸の反応系により妥当性を確かめた上で、 CH_2OO とより揮発性の低いカルボン酸（ヘキサン酸とオクタン酸）との反応速度定数を決定した。付加生成物の揮発性やその大気中で

の寄与率を計算により求め、実大気中での SOA 生成について考察した。

本学位論文では、本章の序論ののち、第二章で本研究で用いた実験手法、すなわちフローチューブを用いた反応速度測定研究方法と、検出系として用いた CIMS について詳述する。また、CIMS において、濃度の絶対値を求めるための感度決定法についても述べる。第三章では、 CH_2OO と酢酸の反応系において得られた結果を述べ、第四章では CH_2OO とヘキサン酸、オクタン酸の反応系において得られた結果を述べる。第五章では、第三章、第四章で得られた知見をもとに、 CH_2OO とカルボン酸との反応が対流圏大気において果たす重要性を、特に水蒸気（水二量体）との反応性と対比させることで評価する。また、 CH_2OO とカルボン酸との付加反応生成物の揮発性に対する見積もりについても記述する。最後に第六章で、全体の総括を述べる。

第一章 参考文献

- [1] Goldstein A. H. and Galbally I. E. Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere, *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*(5), 1515-1521.
- [2] Poisson. N.; Kanakidou. M.; Crutzen. P. J. Impact of non-methane hydrocarbons on tropospheric chemistry and the oxidizing power of the global troposphere: 3-Dimensional modelling results. *J. Atmos. Chem.* **2000**, *36*, 157-230.
- [3] Kleindienst T. E.; Smith D. F.; Li W.; Edney E. O.; Driscoll D. J.; Speer R. E.; Weathers W. S. Secondary organic aerosol formation from the oxidation of aromatic hydrocarbons in the presence of dry submicron ammonium sulfate aerosol. *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 3669-3681.
- [4] Carlton A. E.; Widinmyer C.; Kroll J. H. A review of secondary organic aerosol (SOA) formation from isoprene ozonolysis. *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, *9*, 4987-5005.
- [5] Saathoff H.; Naumann K. -H.; Mohler O.; Jonsson A. M.; Hallquist M.; Kiendler-Sharr A.; Mentel T. F.; Tillmann R.; Schurath U. Temperature dependence of yields of secondary organic aerosols from the isoprene ozonolysis of α -pinene and limonene. *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, *9*, 1551-1577.
- [6] Camredon M.; Hamilton J. F.; Alam M. S.; Wyche K. P.; Carr T.; White I. R.; Monks P. S.; Rickaerd A. R.; Bloss W. J. Distribution of gaseous and particulate organic composition during dark α -pinene ozonolysis. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10*, 2893-2917.
- [7] Sakamoto, Y.; Yajima, R.; Inomata, S.; Hirokawa, J. Water vapour effects on secondary organic aerosol formation in isoprene ozonolysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 3165-3175.
- [8] Sato K.; Inomata S.; Xing J. H.; Imamura T.; Uchida R.; Fukuda S.; Nakagawa K.; Hirokawa J.; Okumura M.; Tohno S. Effect of OH radical scavengers on secondary organic aerosol formation from reactions of isoprene with ozone. *Atmos. Environ.* **2013**, *79*, 147-154.
- [9] Kleindienst T. E.; Lewandowski M.; Offenbergl J. H.; Jaoui M.; Edney E. O. Ozonolysis-isoprene reaction: Re-examination of the formation of secondary organic aerosol. *Geophys. Res. Lett.* **2007**, *34*, L01805.
- [10] Johnson D.; Marston G. The gas-phase ozonolysis of unsaturated volatile organic compounds in the troposphere. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 699-716.
- [11] Taatjes, C. A.; Shallcross, D. E.; Percival, C. J. Research frontiers in the chemistry of Criegee intermediates and tropospheric ozonolysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 1704-1718.
- [12] Welz, O.; Savee, J. D.; Osborn, D. L.; Vasu, S. S.; Percival, C. J.; Shallcross, D. E.; Taatjes, C. A. Direct kinetic measurements of Criegee intermediate (CH_2OO) formed by reaction of CH_2I with O_2 . *Science* **2012**, *335*, 204-207.
- [13] Taatjes, C. A.; Welz, O.; Eskola, A. J.; Savee, J. D.; Scheer, A. M.; Shallcross, D. E.; Rotavera, B.; Lee, E. P. F.; Dyke, J. M.; Mok, D. K. W.; et al. Direct measurements of conformer-dependent reactivity of the Criegee intermediate CH_3CHOO . *Science*. **2013**, *340*, 177-180.
- [14] Sipilä, M.; Jokinen, T.; Berndt, T.; Richters, S.; Makkonen, R.; Donahue, N. M.; Mauldin, R. L.,

III; Kurten, T.; Paasonen, P.; Sarnela, N.; et al. Reactivity of stabilized Criegee intermediates (sCIs) from isoprene and monoterpene ozonolysis toward SO₂ and organic acids. *Atmos. Chem. Phys.* **2014**, *14*, 12143–12153.

[15] Newland, M. J.; Rickard, A. R.; Vereecken, L.; Muñoz, A.; Ródenas, M.; Bloss, W. J. Atmospheric isoprene ozonolysis: impacts of stabilised Criegee intermediate reactions with SO₂, H₂O and dimethyl sulfide. *Atmos. Chem. Phys.* **2015**, *15*, 9521–9536.

[16] Neeb, P.; Horie, O.; Moortgat, G. K. Gas-phase ozonolysis of ethene in the presence of hydroxylic compounds. *Int. J. Chem. Kinet.* **1996**, *28*, 721–730.

[17] Nguyen, T. B.; Tyndall, G. S.; Crouse, J. D.; Teng, A. P.; Bates, K. H.; Schwantes, R. H.; Coggon, M. M.; Zhang, L.; Feiner, P.; Miller, D. O.; et al. Atmospheric fates of Criegee intermediates in the ozonolysis of isoprene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 10241–10254.

[18] Ouyang, B.; McLeod, M. W.; Jones, R. L.; Bloss, W. J. NO₃ radical production from the reaction between the Criegee intermediate CH₂OO and NO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 17070–17075.

[19] Stone, D.; Blitz, M.; Daubney, L.; Howes, N. U. M.; Seakins, P. Kinetics of CH₂OO reactions with SO₂, NO₂, NO, H₂O and CH₃CHO as a function of pressure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 1139–1149.

[20] Welz, O.; Eskola, A. J.; Sheps, L.; Rotavera, B.; Savee, J. D.; Scheer, A. M.; Osborn, D. L.; Lowe, D.; Booth, A. M.; Xiao, P.; et al. Rate coefficients of C₁ and C₂ Criegee intermediate reactions with formic and acetic acid near the collision limit: direct kinetics measurements and atmospheric implications. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 4547–4550.

[21] Ryzhkov, A. B.; Ariya, P. A theoretical study of the reactions of parent and substituted Criegee intermediates with water and the water dimer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5042.

[22] Ryzhkov, A. B.; Ariya, P. A. The importance of water clusters (H₂O)_n (n = 2, ..., 4) in the reaction of Criegee intermediate with water in the atmosphere. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *419*, 479–485.

[23] Berndt, T.; Voigtländer, J.; Stratmann, F.; Junninen, H.; Mauldin, R. L., III; Sipilä, M.; Kulmala, M.; Herrmann, H. Competing atmospheric reactions of CH₂OO with SO₂ and water vapour. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 19130–19136.

[24] Chao, W.; Hsieh, J. T.; Chang, C. H.; Lin, J. J.-M. Direct kinetic measurement of the reaction of the simplest Criegee intermediate with water vapor. *Science*. **2015**, *347*, 751–754.

[25] Lewis, T. R.; Blitz, M. A.; Heard, D. E.; Seakins, P. W. Direct evidence for a substantive reaction between the Criegee intermediate, CH₂OO, and the water vapour dimer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 4859–4863.

[26] Smith, M. C.; Chang, C.-H.; Chao, W.; Lin, L.-C.; Takahashi, K.; Boering, K. A.; Lin, J. J.-M. Strong negative temperature dependence of the simplest Criegee intermediate CH₂OO reaction with water dimer. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 2708–2713.

[27] Berndt, T.; Kaethner, R.; Voigtländer, J.; Stratmann, F.; Pfeifle, M.; Reichle, P.; Sipilä, M.;

- Kulmala, M.; Olzmann, M. Kinetics of the unimolecular reaction of CH₂OO and the bimolecular reactions with the water monomer, acetaldehyde and acetone under atmospheric conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 19862–19873.
- [28] Vereecken L. The reaction of Criegee intermediate with acids and enols. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 28630-28640.
- [29] Neeb, P.; Sauer, F.; Horie, O.; Moortgat, G. K. Formation of hydroxymethyl hydroperoxide and formic acid in alkene ozonolysis in the presence of water vapour. *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 1417–1423.
- [30] Neeb, P.; Horie, O.; Moortgat, G. K. The ethene-ozone reaction in the gas phase. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6778–6785.
- [31] Sakamoto Y.; Inomata S.; Hirokawa J. Oligomerization reaction of the Criegee intermediate leads to secondary organic aerosol formation in ethylene ozonolysis. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 12912–12921.
- [32] Inomata, S.; Sato, K.; Hirokawa, J.; Sakamoto, Y.; Tanimoto, H.; Okumura, M.; Tohno, S.; Imamura, T. Analysis of secondary organic aerosols from ozonolysis of isoprene by proton transfer reaction mass spectrometry. *Atmos. Environ.* **2014**, *97*, 397–405.
- [33] Riva, M.; Budisulistiorini, S. H.; Zhang, Z.; Gold, A.; Surratt, J. D. Chemical characterization of secondary organic aerosol constituents from isoprene ozonolysis in the presence of acidic aerosol. *Atmos. Environ.* **2016**, *130*, 5–13.
- [34] Riva, M.; Budisulistiorini, S. H.; Zhang, Z.; Gold, A.; Thornton, J. A.; Turpin, B. J.; Surratt, J. D. Multiphase reactivity of gaseous hydroperoxide oligomers produced from isoprene ozonolysis in the presence of acidified aerosols. *Atmos. Environ.* **2017**, *152*, 314–322.

第二章

実験および解析方法

2.1 フローチューブを用いたエチレンのオゾン分解反応実験

Fig. 2.1 に本研究で用いたフローチューブ実験系の概略図を示す。

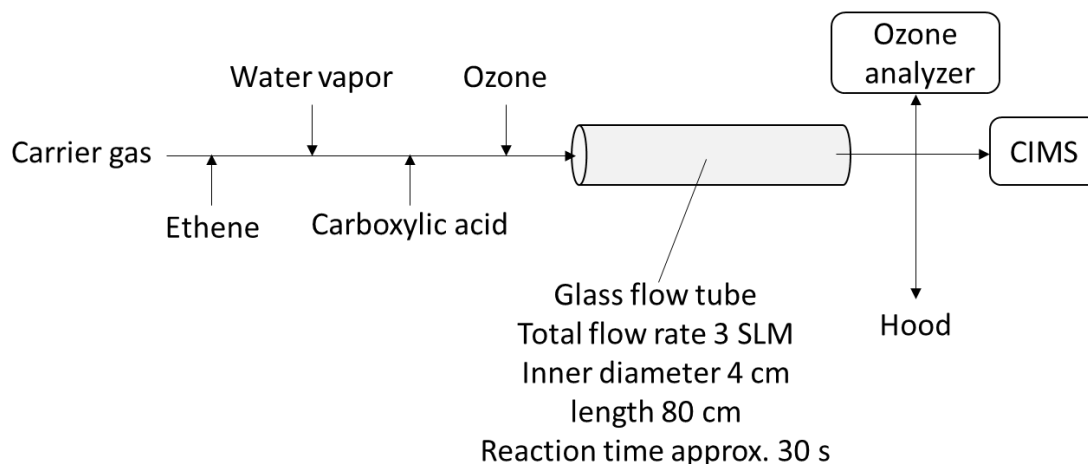


Fig. 1 フローチューブ実験系の概略図

実験は大気圧条件で長さ 80 cm、内径 4 cm のガラス製フローチューブを用いて行った。エチレンとオゾンはフローチューブ上端でキャリアガスである純空気(N₂と O₂の混合ガス、不純物濃度は 1 ppmv 以下。Japan Fine Products) とともに導入した。これによりオゾン分解反応が開始される。さらにカルボン酸、および加湿条件では水蒸気をフローチューブへ導入した。気体流量はマスフローコントローラー(堀場エステック社製 SEC-E40MK3 および B40)により制御した。フローチューブへの気体の全流量は 3.0 STP(standard temperature and pressure) L min⁻¹ で一定とした。この条件下でレイノルズ数は 100 以下であり、実験は層流条件で行われた。本研究では、後述するようにフローチューブ内のオゾン濃度の減少を観測した実験から、フローチューブ内の反応時間をおよそ 30 秒と見積もった。フローチューブ出口からのガスの一部は化学イオン化質量分析計 (CIMS) と紫外 (UV) オゾン濃度計 (ダイレック社製 model1150) へ導入し、分析した。カルボン酸と水蒸気濃度、CH₂OO とカルボン酸との反応生成物などの濃度を CIMS により測定した。CIMS については、2.2 節で詳述する。フローチューブの温度は制御しなかったが、室内気温は 298 ± 4 K で一定とした。

エチレンは調製済みボンベ (0.1 vol% あるいは 1 vol% エチレン/N₂、Japan Fine Products) から供給した。フローチューブ内でのエチレンの濃度は測定しなかったが、フローチューブへ導入するガス流量から見積もった。典型的なエチレン濃度は 33 ppmv であったが、カルボン酸として酢酸を添加した実験の一部は 17 ppmv あるいは 67 ppmv のエチレン濃度でも実験を行った。オゾンは純空気流通下で低圧水銀灯 (JELIGHT 社製 model 610-100) により 185 nm の紫外線を照射することで生成した。オゾン分解反応前のオゾンの体積混合比は 2.9–3.1 ppmv であった。オゾン濃度は各実験で連続的に測定したが、カルボン酸や水蒸気がオゾン濃度測定に影響を与えることが見出されたため、反応中のオゾン濃度の直接測定ができ

なかった。それゆえ、本研究ではカルボン酸、水蒸気の存在しない条件でのオゾン初期濃度 $[O_3]_0$ を測定し、エチレンとの反応速度定数とあらかじめ見積もられた反応時間から、消費されるオゾン濃度 $\Delta[O_3]_0$ を求めた。これについては 2.3 節で述べる。

カルボン酸の導入には、2通りの方法を用いた。酢酸の導入では、酢酸を窒素で希釈した既知濃度の混合気体をあらかじめ調製し、そこからマスフローコントローラーを用いて、一定流量の酢酸をフローチューブに加えた。一方、ヘキサン酸とオクタン酸では、揮発性が低いため、混合気体をうまく調製できなかった。そこで、拡散チューブを用いて、カルボン酸気体を発生させ、フローチューブへ導入した。それぞれの導入法についての詳細は、第三章、第四章で述べる。また、拡散チューブについては、この後の 2.2.3 節でも述べる。

水蒸気はキャリア気体の一部をフローチューブ導入前に水バブラーへ流通させることで導入した。水バブラーは恒温槽内で、291 K で一定に保った。水蒸気濃度は加湿空気流量と乾燥空気流量の比を変更することで調整した。フローチューブ内の水蒸気濃度は 1.8×10^{15} から 3.1×10^{17} molecules cm^{-3} の範囲 (25°Cでの相対湿度 RH 0.2–38 %) であった。以後、水蒸気濃度はその数密度か 25°Cでの相対湿度の値で表す。

クリーギー中間体の分解から OH ラジカルが生成し、これはエチレンと反応する可能性がある。しかし CH_2OO と酢酸との反応を調べた実験 (第三章) では、OH ラジカル捕捉剤を添加しなかった。これは、OH ラジカルが CH_2OO と酢酸、水との反応速度の測定に影響を与えないと考えたからである。しかし、最近の理論計算は炭化水素と OH ラジカルの反応で生成するアルキルペルオキシラジカル RO_2 が CH_2OO と高い反応性を示す事を示唆しており¹¹、本研究における反応速度測定に影響を及ぼすことが懸念された。そこで、 CH_2OO とヘキサン酸、オクタン酸の反応実験 (第四章) では OH ラジカル捕捉剤を添加した実験も一部行った。OH ラジカル捕捉剤として、シクロヘキサンと *n*-ヘキサンを用いた。それぞれの濃度は約 310 ppmv, 490 ppmv とした。捕捉剤による OH ラジカルの捕捉割合は、シクロヘキサン、*n*-ヘキサンそれぞれで 88%, 90% で、大部分の OH ラジカルが捕捉されていると考えられる。

カルボン酸や CH_2OO とカルボン酸との付加生成物は、反応管内壁に沈着する可能性があり、それが反応速度定数の決定における誤差要因となる恐れがある。実際、CIMS により測定されたカルボン酸や生成物の信号は、カルボン酸の濃度変化に対して遅い応答を示し、反応管壁面への沈着が起きている可能性が示唆された。しかし、カルボン酸の信号強度は、20 分以内 (酢酸では数分以内) に定常状態に達した。ここでは、管壁面で酢酸や生成物の化学的消失が起こらず、定常状態では物理的な吸脱着平衡に達していると仮定して、定常状態で測定された信号強度をそのまま速度論解析に用いた。すなわち、壁面損失過程については補正をしなかった。

2.2 化学イオン化質量分析計 (CIMS)

2.2.1 化学イオン化質量分析装置の概要

実験では、カルボン酸やその CH_2OO との付加生成物、 H_2O の濃度を測定するため、フローチューブの出口を化学イオン化質量分析計 (Chemical Ionization Mass Spectrometer, CIMS) に接続した。CIMS では、まず、試薬イオンと呼ばれるイオンをイオン源で発生させ、このイオンと測定対象となる分子 A とのイオン-分子反応を通して A を化学的にイオンに変換し、そのイオンを質量分析計で、質量選別、検出する。A と特異的に反応するような試薬イオンをうまく選ぶことにより、選択的なイオン化が可能となる。特に、本研究のように、多量のキャリア気体の存在下で、ごく微量に存在する反応物や生成物を選択的にイオン化し、検出する際に有用な方法である。本研究では、試薬イオンとして SO_2Cl^- あるいは Cl^- を用いた。 SO_2Cl^- は、カルボン酸などの酸性物質や、一部の有機ヒドロペルオキシドを選択的にイオン化することができ、また、それらに対する感度に水蒸気依存性がないことが特徴である^[2,3]。これに対して Cl^- は、感度が水蒸気濃度によって変動するため定量性は劣るものの、 SO_2Cl^- イオン化よりも広い範囲の化学種に応用可能で^[4]、特に SO_2Cl^- では検出できない酸無水物や一部の有機ヒドロペルオキシドもイオン化することができる。そのため、本研究では、相対反応速度を測定する際は SO_2Cl^- イオン化法での結果を用い、生成物の同定やその分岐比の導出には Cl^- イオン化法を主に用いた。 SO_2Cl^- を試薬イオンとして用いた場合の CIMS の概略図を Fig. 2.2 に示す。

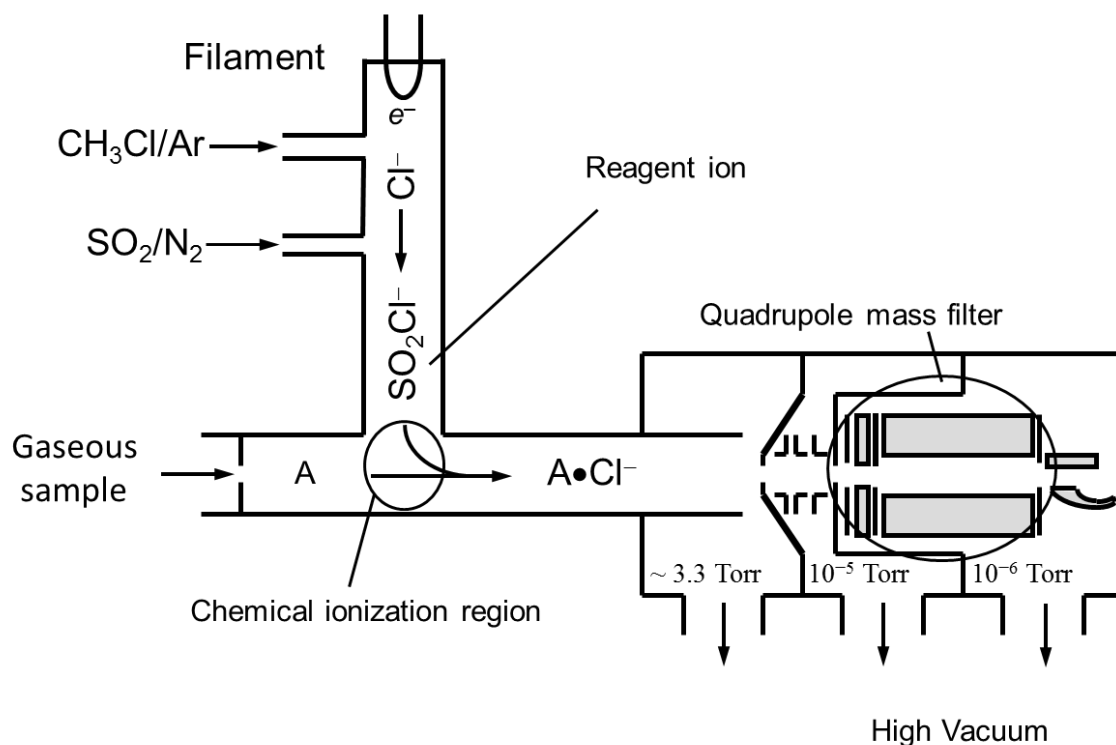


Fig. 2.2 本研究で用いた化学イオン化質量分析計 (CIMS) の概略図。試薬イオンとして SO_2Cl^- を用いた場合。

SO₂Cl⁻イオン化の場合、まずイオン源において、CH₃Cl/Ar 混合ガスにフィラメントの抵抗熱による熱電子を衝突させ、Cl⁻を生成した。続いて二酸化硫黄 SO₂ を導入し、SO₂ への Cl⁻の付着により、試薬イオンである SO₂Cl⁻を生成した。SO₂Cl⁻を含んだ気体流と、フローチューブ出口から導入された気体流の一部とを混合し、そこで化学イオン化に相当するイオン-分子反応を起こした。この化学イオン化領域と呼ばれる領域の圧力は約 3.3 Torr で、約 50 ms の反応時間で、イオン-分子反応が起こる。測定対象となる分子 A が酢酸のようなカルボン酸や、CH₂OO とカルボン酸の付加生成物のような有機ヒドロペルオキシドの場合、試薬イオンである SO₂Cl⁻から A への Cl⁻イオン移動反応が起こり、A と Cl⁻からなる付加イオン ACl⁻が生成する。



また、SO₂Cl⁻は水蒸気もイオン化することができる。この場合は試薬イオンと水蒸気との間でクラスターが形成される。



一方、Cl⁻を試薬イオンとして用いた場合、塩化メチルの電子衝撃から生成した Cl⁻を直接化学イオン化領域へ導入した（すなわち途中で SO₂ を添加しなかった）。この場合、測定対象分子 A に Cl⁻が付着する以下の反応により、A はイオン化される。



化学イオン化領域で生成したイオンと未反応の試薬イオンは、直径 0.25 μm の小孔を通して、高真空領域に導入した。高真空領域は、2つの差動排気チャンバーからなり、それぞれのチャンバーがターボ分子ポンプ（Pfeiffer 社製 TMH262）で排気されている。第一のチャンバーは、3台のターボ分子ポンプで排気され、測定時の真空度は約 10⁻⁵Torr であった。第二のチャンバーは、1台のターボ分子ポンプで排気され、測定時の真空度は約 10⁻⁶Torr であった。まず第一チャンバーに導入されたイオンは、3枚のエレメントからなるレンズにより集光され、直径 8 mm の穴を通過して第二チャンバーに導入される。第二チャンバーでイオンは、四重極質量選別器（Extrel 社製）により質量電荷比ごとに選別されたのち、二次電子増倍管（DeTech 社製 402A-H）により検出された。二次電子増倍管の信号は、プリアンプ（Advanced Research 社製 MTS-100）により増幅したのち、1個のイオンに対応した TTL レベルのパルス信号に変換した。パルス信号の数は、マルチファンクションデータ収録モジュール（National Instruments 社製 USB-6229）で計数（カウント）して、パーソナルコンピュータに格納した。各質量電荷比でのイオン信号強度は、1秒あたりの信号カウント数、counts per second, cps で表される。

Fig. 2.3 に水蒸気、酢酸存在下のエチレンのオゾン分解反応で得られた典型的な SO_2Cl^- -Cl 質量スペクトルを示す。

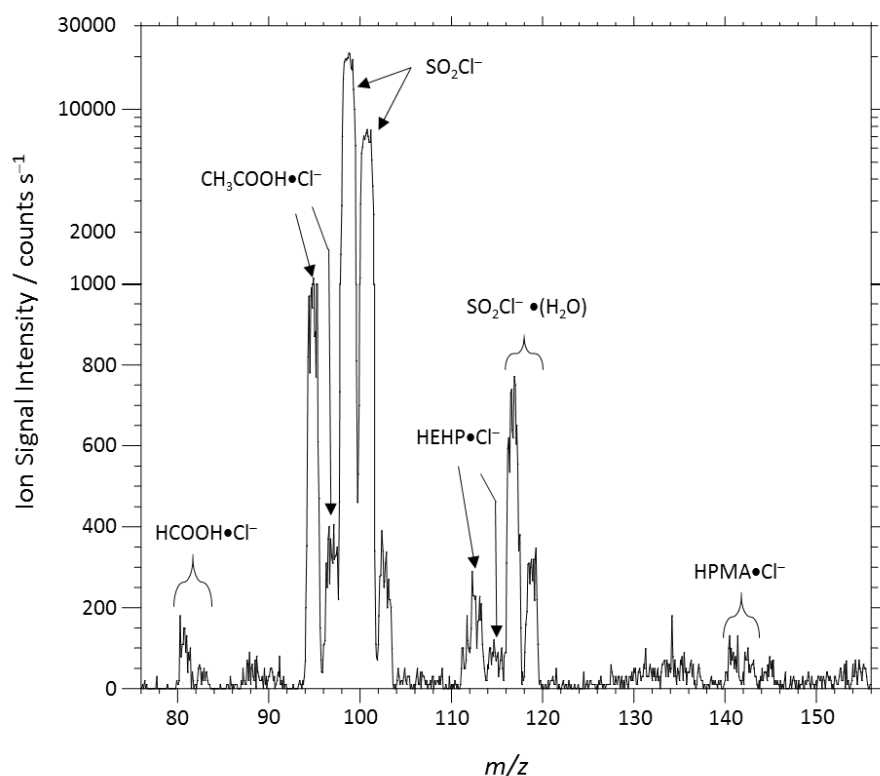


Fig. 2.3 RH 24%の典型的な SO_2Cl^- -Cl 質量スペクトル。初期濃度 $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 0.5 \text{ ppmv}$, $[\text{O}_3]_0 = 3.0 \text{ ppmv}$, $[\text{C}_2\text{H}_4]_0 = 67 \text{ ppmv}$ である。

まず、 m/z 99, 101 に観測されるピークが試薬イオンである SO_2Cl^- に帰属される。塩素原子は質量数 35 と 37 の 2 つの安定同位体を、約 3 対 1 の比で持つので、Cl を含んだイオンは、このように、質量電荷比が 2 だけ異なる 2 本のピークとして現れる。上述のように、酢酸は試薬イオンからの塩化物イオン移動反応 R2.1 により、 $\text{CH}_3\text{COOH Cl}^-$ にイオン化され、 m/z 95, 97 に観測される。また、水蒸気は試薬イオンとのクラスター化反応 R2.2 により、 $\text{SO}_2\text{Cl}^- (\text{H}_2\text{O})$ として、 m/z 117, 119 に観測されている。クリーギー中間体 CH_2OO と酢酸の付加生成物である hydroperoxymethyl acetate (HPMA) が m/z 141, 143 に、 CH_2OO と水蒸気の反応を通して生成するギ酸が m/z 81, 83 に観測される。 m/z 113, 115 に観測されるピークは、エチレンと OH ラジカルとの反応で生成する 2-hydroxymethyl hydroperoxide (HEHP、分子量 113) 由来であると考えられる。HEHP は次のような反応を通して生成する。

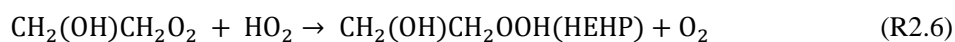


Fig. 2.4 に乾燥条件と RH 約 10% でのエチレンのオゾン分解反応で得られた Cl⁻-CI 質量スペクトルを示す。

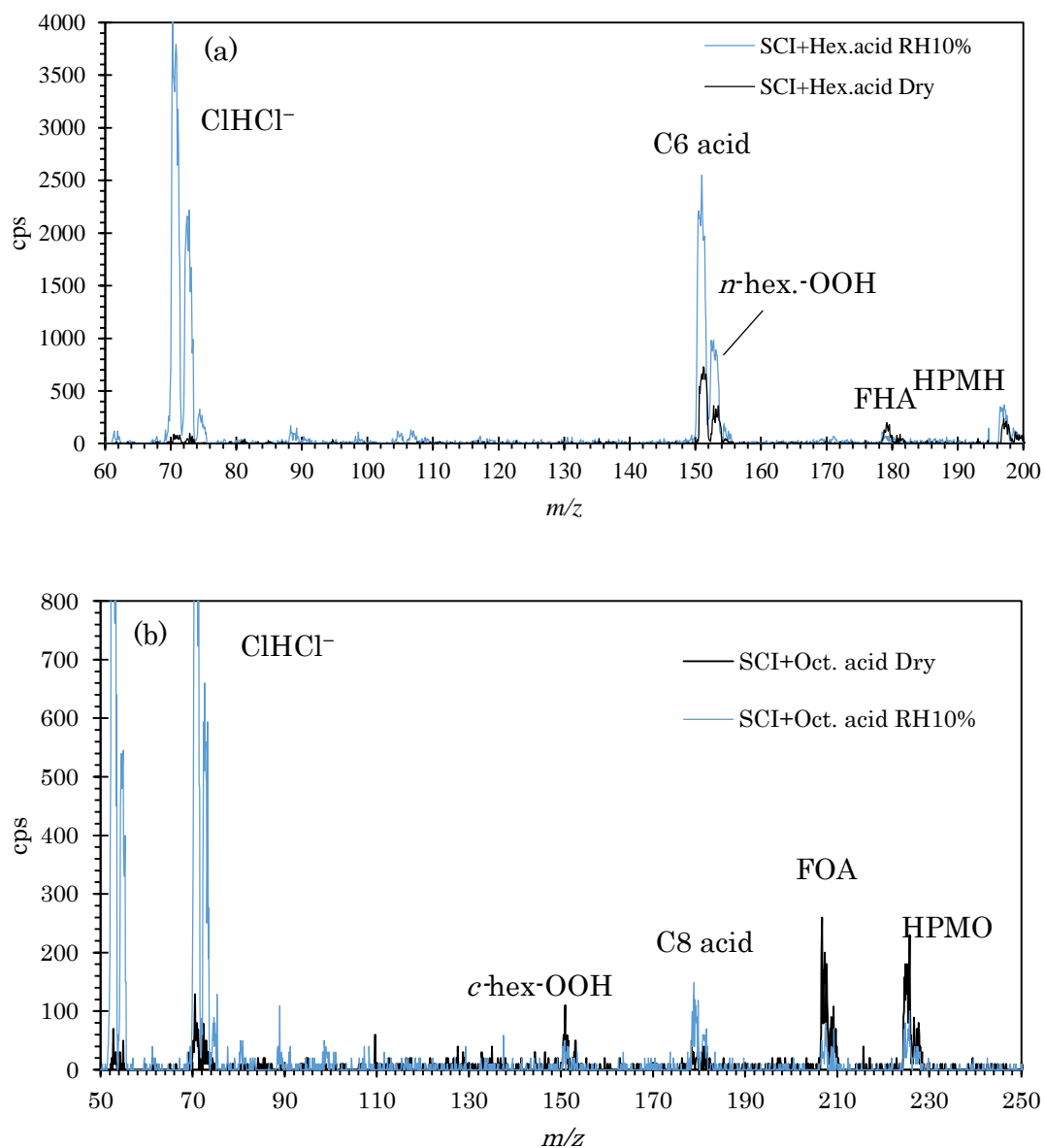


Fig. 2.4 乾燥条件と RH10%で、カルボン酸共存下、エチレンのオゾン分解反応で得られた典型的な Cl⁻-CI 質量スペクトル。(a)がヘキサン酸、(b)がオクタン酸共存下での質量スペクトルを示す。

Fig. 2.4a はヘキサン酸添加条件、Fig. 2.4b はオクタン酸添加条件での典型的な Cl^- 質量スペクトルである。Fig. 2.4a, 2.4b の両方で観測される m/z 53, 55 のピークは、試薬イオンである Cl^- が水に付着したイオンに帰属される。また、 m/z 71, 73, 75 のピークは、 Cl^- が塩化水素 HCl に付着したイオンに帰属される。どちらも、乾燥条件に比べ、加湿条件で信号強度が強くなっていることがわかる。塩化水素は、試薬イオン発生のためにイオン源に導入した塩化メチルの一部が電子付着過程で解離して励起状態の塩素原子を生成し、これが水分子と反応することで生成したと考えられる。添加したカルボン酸に由来するイオンは、ヘキサン酸では m/z 151, 153 に、オクタン酸では m/z 179, 181 にそれぞれ観測される。 CH_2OO とカルボン酸の付加生成物は、Fig. 2.4a では、hydroperoxymethyl hexanoate (HPMH) が m/z 197, 199 に、Fig. 2.4b では、hydroperoxymethyl octanoate (HPMO) が m/z 225, 227 にそれぞれ観測される。さらに、 Cl^- -CIMS では、 CH_2OO とカルボン酸の付加生成物から水分子が脱離して生成した酸無水物の生成も確認することができる。具体的には、Fig. 2.4a では、HPMH から水分子が脱離した formic hexanoic anhydride (FHA) に帰属されるピークが m/z 179, 181 に、Fig. 2.4b では、HPMO から水分子が脱離した formic octanoic anhydride (FOA) が m/z 207, 209 にそれぞれ観測されている。また Fig. 2.4b で、 m/z 151, 153 に観測されるピークは、OH ラジカル捕捉剤であるシクロヘキサンと、OH ラジカルとの反応を通して生成するヒドロペルオキシド (*c*-hex-OOH) 由来のイオンに帰属される。

Cl^- -CIMS では、二酸化硫黄を添加していないので、 m/z 99, 101 に SO_2Cl^- に由来するイオンは観測されないはずである。実際、乾燥条件の質量スペクトルでは、これらの質量電荷比にピークは観測されない。しかし、Fig. 2.4a, 2.4b に示すように、加湿条件では、これらの質量電荷比に、弱いながらピークが観測された。これは、 CH_2OO と水蒸気との反応で生成する付加生成物 hydroxymethyl hydroperoxide (HMHP) に由来すると考えることができる。このように、 Cl^- -CIMS では、 SO_2Cl^- -CIMS では検出できないいくつかの化学種を検出することが可能となる。Table 2.1 に、両方の CIMS モードで検出できる化学種と、検出される質量電荷比を示す。

Table 2.1 CIMS で観測されたピーク (m/z) の帰属と解析に用いたイオン化条件 (太字は主にモニタしたピークの m/z の値を表す。)

質量電荷比 m/z	分子量 MW	化合物名	解析		備考
			SO ₂ Cl ⁻	Cl ⁻	
71, 73, 75	36	塩化水素		✓	Cl ⁻ イオン化基準ピーク
81, 83	46	ギ酸		✓	
95, 97	60	酢酸	✓		
99, 101	64	SO ₂	✓		SO ₂ Cl ⁻ イオン化基準ピーク
99, 101	64	HMHP		✓	
117, 119	18	水	✓		SO ₂ Cl ⁻ クラスターとして検出
141, 143	106	HPMA	✓		
145, 147	110	HMHP+CH ₂ OO		✓	
151, 153	116	ヘキサン酸	✓		
179, 181	144	オクタン酸	✓		
179, 181	144	FHA		✓	HPMH の無水物
197, 199	162	HPMH	✓	✓	CH ₂ OO+ヘキサン酸の反応で生成
207, 209	172	FOA		✓	HPMO の無水物
225, 227	190	HPMO	✓	✓	CH ₂ OO+オクタン酸の反応で生成
243, 245	208	HPMH+CH ₂ OO		✓	

質量スペクトルを m/z で 50 から 250 程度までの範囲を測定するには、通常 3 分程度かかる。そのため、反応速度実験では、全質量電荷比の範囲にわたった質量スペクトルを測定するのではなく、いくつかの特定の質量電荷比のみを選び、そこでの信号強度のみを連続的に測定する選択イオンモニタリング法を用いることで、イオン信号強度測定に要する時間を短縮した。

イオン信号強度は、通常、1 秒あたりの信号カウント数 (counts per second, cps) で表されるが、イオン源の条件や検出器の性能 (増倍率) によって、信号強度が変化するため、各質量電荷比での信号強度だけからは、再現性のよい濃度情報を得ることが難しい。そこで、このようなイオン源や検出器の条件の変動をキャンセルするために、基準イオンを設け、基準イオンの信号強度で各イオンの信号強度を割る処理、すなわち規格化を行った。SO₂Cl⁻イオン化モードでは、試薬イオンである SO₂Cl⁻を基準イオンとして選んだ。SO₂Cl⁻の主要ピーク (約 75%) は、 m/z 99 に現れるが、この信号を連続的にモニタすると、検出器の劣化が早まる恐れがあるため、 m/z 101 の弱い方のピークを規格化のために用いた^[2]。また、Cl⁻イオン化モードでは、 m/z 71 に現れる ClHCl⁻を基準イオンに選んだ。試薬イオンである Cl⁻自体を基準イオンとして選ばなかったのは、化学イオン化領域におけるイオン-分子反応により Cl⁻の多くが消失し、その信号強度の変動が非常に大きいためである。

水蒸気と3種類のカルボン酸に対しては、既知濃度のこれらの化学種を CIMS に導入し、濃度と規格化された信号強度との相関関係から、感度を求めた。そして求めた感度を用いることで、反応実験中のこれらの化学種の濃度を決定した。 CH_2OO とカルボン酸との付加物やその脱水生成物については、既知濃度の標準試料を調製することができなかつたため、校正を通じた絶対濃度決定は行わなかつた。これらについては、規格化された信号強度が、相対的な濃度を表すものとして、解析を行った。水蒸気とカルボン酸に対する校正について、次節で述べる。

2.2.2 CIMS の水の信号強度の校正

上述のように、水蒸気は、 SO_2Cl^- とクラスター $\text{SO}_2\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})$ を生成するので、このイオンの信号強度から水蒸気濃度を求めることができる。このため、実験に先立ち、水蒸気に対する感度を決定するための校正実験を行った。具体的には、フローチューブにキャリア気体と一定量の水蒸気を導入して、これを CIMS と湿度計 (Vaisala 社製 model HPM234) で同時に測定することで、CIMS の信号強度と湿度との関係を求めた。前節で述べたように、CIMS での濃度決定には、規格化された信号強度を用いた。水蒸気の場合、クラスターイオン $\text{SO}_2\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})$ が、 m/z 117, 119 に観測されるので、 m/z 117 の信号強度を m/z 101 の試薬イオンの信号強度で規格化した I_{117} を求め、水蒸気濃度との関係を調べた。Fig. 2.5 にその例を示す。

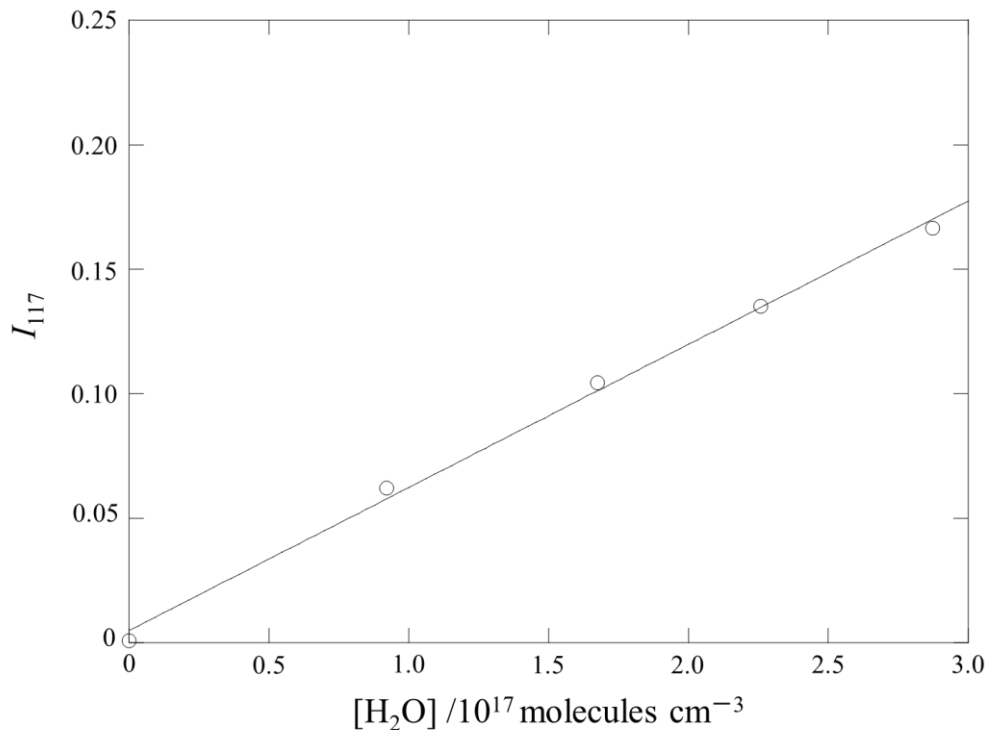


Fig. 2.5 水蒸気濃度 $[\text{H}_2\text{O}]$ に対する m/z 117 の規格化信号強度 I_{117} のプロット。

湿度計では、相対湿度と温度が測定されるので、その温度での飽和水蒸気濃度を $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 用いて、相対湿度を水蒸気の濃度 $[\text{H}_2\text{O}]$ (単位 molecules cm^{-3}) に変換した。絶対温度 T での $p_{\text{H}_2\text{O}}$ の導出には、以下の式を用いた^[5]。

$$p_{\text{H}_2\text{O}}/\text{hPa} = 6.11 \times 10^{[7.5(T-273.15)/(T-35.85)]} \quad (\text{E2.1})$$

Fig. 2.5 に示すように I_{117} は $[\text{H}_2\text{O}]$ の増加とともに一次で増加した。CIMS の水蒸気濃度に対する検出感度 S_{117} は この $I_{117}-[\text{H}_2\text{O}]$ プロットの回帰直線の傾きとして、 $(5.7 \pm 0.4) \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ と決定された。 I_{117} は無次元であるので、 S_{117} の単位は濃度の逆数の単位を取る。

2.2.3 CIMS のカルボン酸の信号強度の校正

2.2.2 節の水蒸気に対する校正と同様に、カルボン酸に対しても、CIMS の規格化信号強度と濃度との関係を実験的に求めた。各カルボン酸の調製には、パーミエータ（ガステック社製 PD-1B-2）を用いた。パーミエータの概略を Fig. 2.6 に示す。

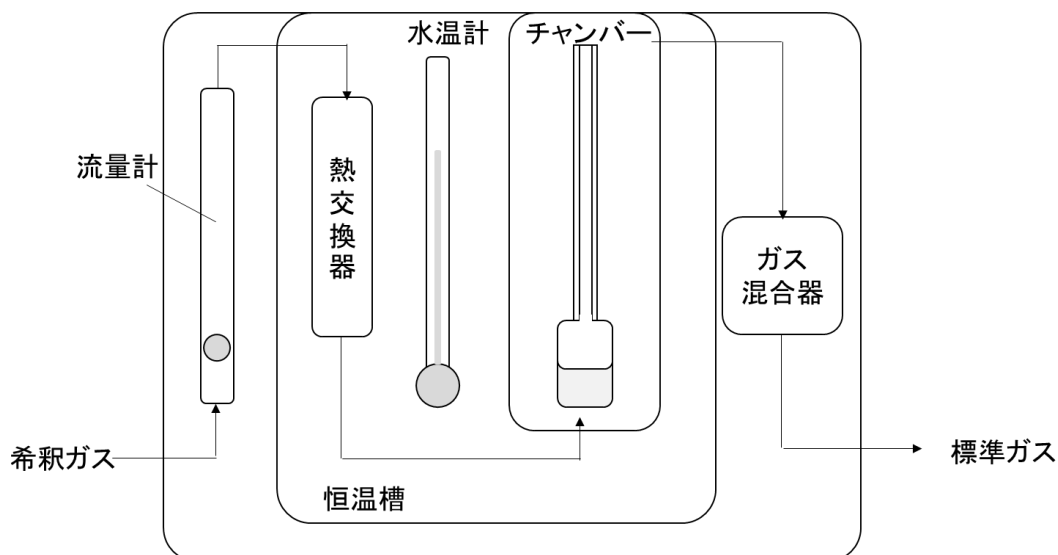


Fig. 2.6 本研究で用いたパーミエータの概略図

パーミエータはある任意の温度で一定に保たれたチャンバーとチャンバーを流通するガスラインからなり、希釈ガス流通下のチャンバー内に液体試薬を充填したチューブ（拡散チューブ）を導入することで、チューブから拡散する液体試薬蒸気が一定の速度で放出され、濃度一定の標準ガスを得ることができる。

液体試薬を充填する拡散チューブには、試薬の揮発性に応じて、口径の異なるものが用意されている。酢酸は、揮発性が比較的高いため、最も口径の小さい拡散チューブ D-10（ガステック社製）を用いた。ヘキサン酸は酢酸に比べて揮発性が低いので、最も口径の大きい D-30（ガステック社）をまず用いたが、拡散が小さすぎて標準ガス中のヘキサン酸の濃度を決定することが出来なかった。そこで、拡散チューブより口径の大きい市販のサンプル管を拡散チューブの代わりに用いることとした。オクタン酸ではさらに揮発性が低くなるため、ヘキサン酸と同様に、サンプル管を用いた。Fig. 2.7 に、D-10, D-30 拡散チューブと、拡散チューブの代わりに用いたサンプル管の寸法を示す。

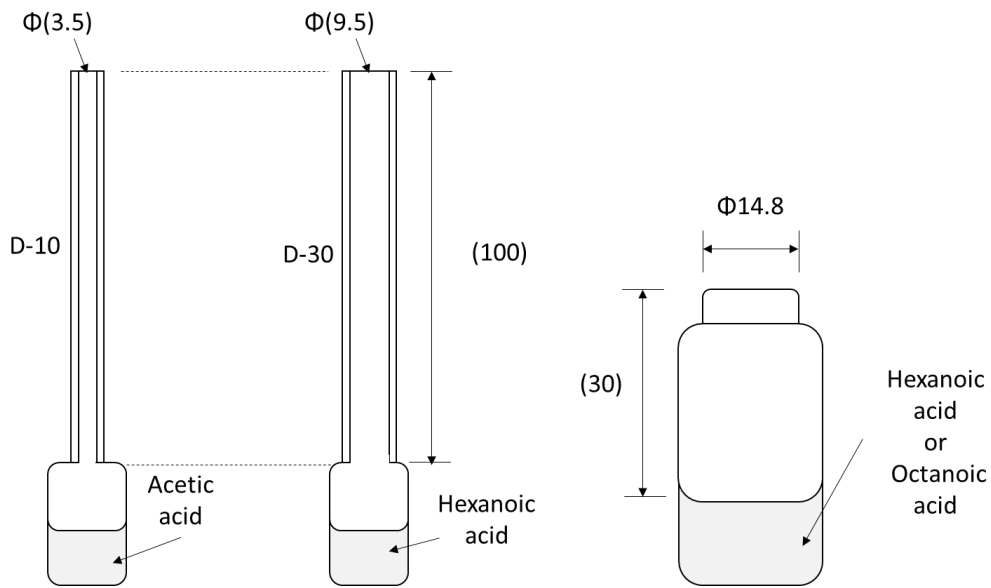


Fig. 2.7 拡散チューブの寸法 (D-10 (左), D-30 (中央)) と、拡散チューブの代わりに用いたサンプル管の寸法 (右)

拡散チューブから放出されるカルボン酸の拡散速度 D_r は、拡散チューブの単位時間当たりの重量変化から求めた。一定の温度かつ希釈ガス流量条件におかれた拡散チューブの重量を定期的に測定し、それを時間に対してプロットした。酢酸に対しては、D-10 の拡散チューブを用いて酢酸を発生させた拡散速度の測定を 2 回行った。Fig. 2.8 に、これら 2 回の、拡散チューブの重量変化を示す。

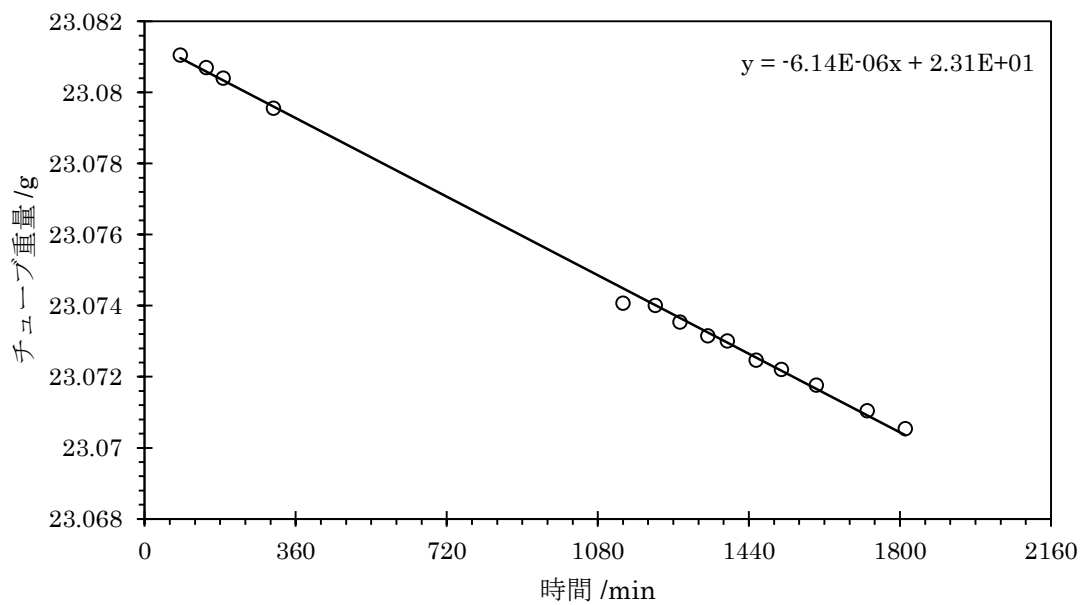
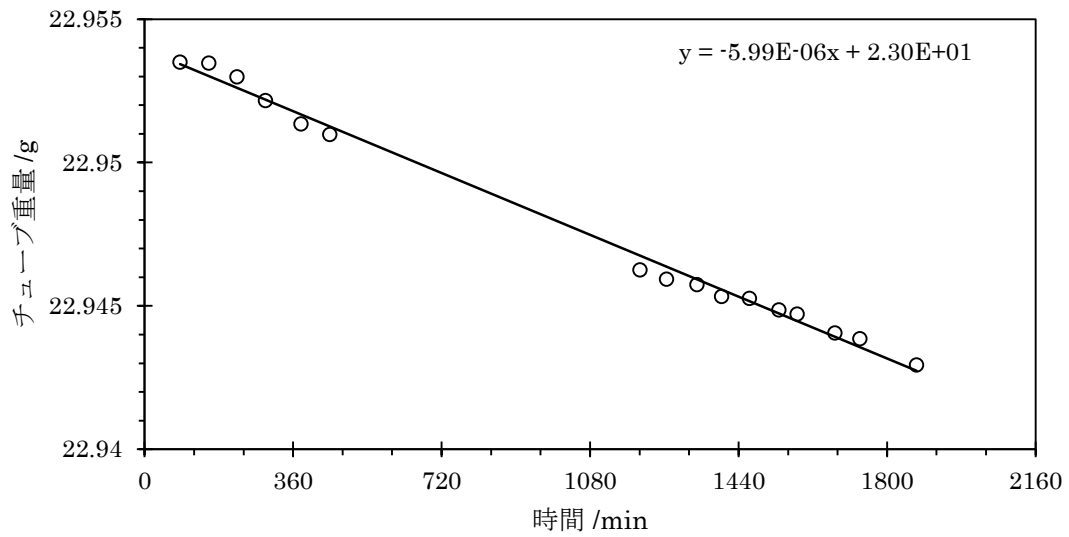


Fig. 2.8 酢酸入り D-10 拡散チューブの時間に対するチューブの秤量値

拡散チューブの重量は、時間に対し線形で減少する。この直線の傾きが拡散速度を与える。これら 2 回の測定における線形回帰直線の傾きから $D_r = 5.99 \pm 0.24$ および $6.14 \pm 0.14 \mu\text{g min}^{-1}$ がそれぞれ得られた。 D_r から標準ガスの濃度 C は以下の式により見積もられる。

$$C/\text{ppmv} = \frac{K \times D_r \times 10^3}{F} \quad (\text{E2.2})$$

ただし F はパーミュータラインに流通させる希釈ガスの流量 (mL min^{-1}) である。また、 K (単位 L g^{-1}) は以下の式で定義される、物質固有の定数である。

$$K = \frac{22.4}{MW} \times \frac{273 + \theta}{273} \times \frac{760}{p} \quad (\text{E2.3})$$

ただし MW はその物質の分子量、 θ は摂氏温度 (単位 $^{\circ}\text{C}$)、 p は圧力 (単位 Torr) である。カルボン酸に対する CIMS 校正実験では、パーミエータからの標準ガスをキャリア気体に合流させフローチューブに導入した。フローチューブの全流量は 3 SLM とし、パーミエータからの気体流量との比を希釈率とした。フローチューブ内の酢酸濃度は、式 E2.2 により求められた標準ガスの酢酸濃度 C と希釈率の積として求めた。酢酸を含んだフローチューブからのガスを CIMS に導入し、酢酸に帰属される m/z 95 の信号強度と m/z 101 の試薬イオンの信号強度を連続的に測定した。そして m/z 95 の信号強度を m/z 101 で規格化した I_{95} と酢酸濃度の関係から感度を求めた。二度の校正により、酢酸の検出感度 S_{95} は、 $0.26 \pm 0.01 \text{ ppmv}^{-1} ((1.06 \pm 0.08) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1})$ および、 $0.261 \pm 0.003 \text{ ppmv}^{-1} ((1.06 \pm 0.02) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1})$ と決定された。

ヘキサン酸、オクタン酸に対しても、同様にして校正を行った。Fig. 2.9は、ヘキサン酸およびオクタン酸を充填したサンプル管の重量を時間に対してプロットした例である。

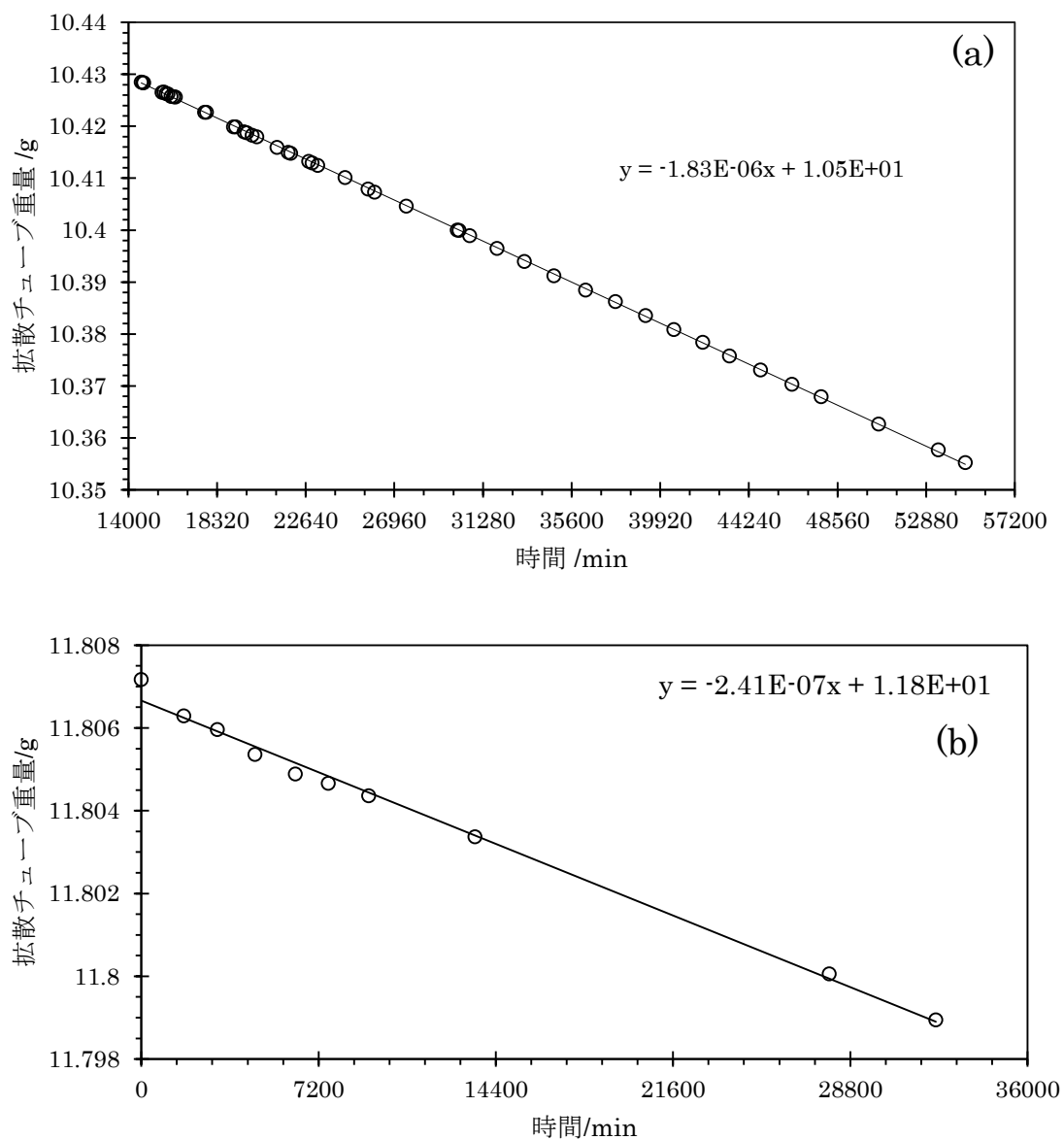


Fig. 2.9 ヘキサン酸(a)とオクタン酸(b)の、時間に対するサンプル管の重量変化

Fig. 2.9a, Fig. 2.9b それぞれのプロットに対して、回帰直線を求め、その傾きからヘキサン酸、オクタン酸それぞれの拡散速度 D_r は、この場合、 $1.828 \pm 0.003 \mu\text{g min}^{-1}$, $0.24 \pm 0.01 \mu\text{g min}^{-1}$ と求められる。酢酸の場合と同様に、得られた D_r から、式 E2.2 に基づいて標準ガスのカルボン酸濃度を求めた。ただし、オクタン酸では、1本のサンプル管から発生させたカルボン酸の濃度では校正および、反応速度決定実験を行うには低すぎるため、オクタン酸を

充填したサンプル管を2個用意し、これらから同時にオクタン酸を発生させることにより、約2倍の濃度の標準ガスを得た。第四章で述べるように、ヘキサン酸、オクタン酸と CH_2OO との反応性を調べた実験でも、カルボン酸の発生には、パーミエータから発生させたカルボン酸を用いた。そして、ここで述べたような校正を、実験ごとに行った。全実験を通して、ヘキサン酸に対する検出感度は、 $S_{151} = ((4.22 \pm 0.06) - (7.4 \pm 0.2)) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ の範囲にあった。また、オクタン酸に対する検出感度は、 $S_{179} = ((6.8 \pm 0.5) - (8.3 \pm 0.6)) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ の範囲であった。

2.2.4 Cl⁻イオン化測定法における検出感度

Cl⁻イオン化では、Cl⁻が測定対象分子に直接付着するため、SO₂よりもCl⁻親和性が低い分子もイオン化することができる。しかしCl⁻イオン化法ではCl⁻イオンのほとんどがイオン化の反応のため失われる。そのため、Cl⁻のイオン信号強度を基準に測定対象成分由来の信号強度を規格化することが難しい³⁾。そこで、すでに2.2.1節で述べたように、Cl⁻イオン化CIMSで得られたピークを定量するための基準ピークとして、塩化水素に由来するイオンClHClに帰属される $m/z = 71$ のピークを選んだ。Cl⁻イオン化においても、この方法で各ピークの規格化強度を求めた。

カルボン酸の規格化強度をもとに、Cl⁻イオン化CIMS測定でのカルボン酸の検出感度を求めた。フローチューブ内のカルボン酸の濃度は拡散チューブの拡散速度 D_r から求めた。このカルボン酸の濃度でCl⁻イオン化CIMS測定でのカルボン酸の規格化信号強度 $I_{151}^{Cl^-}$ 、 $I_{179}^{Cl^-}$ を除算することによりCl⁻イオン化法におけるヘキサン酸検出感度 $S_{151}^{Cl^-}$ 、オクタン酸検出感度 $S_{179}^{Cl^-}$ を求めた（式E2.4、E2.5）。

$$S_{151}^{Cl^-} = \frac{I_{151}^{Cl^-}}{[C6\ acid]} \quad (E2.4)$$

$$S_{179}^{Cl^-} = \frac{I_{179}^{Cl^-}}{[C8\ acid]} \quad (E2.5)$$

分析対象ごとの検出感度に差異がないと仮定して、Cl⁻イオン化法ではどの化学種に対しても、この検出感度を用いてその濃度を求めた。

2.3 オゾン分解反応によるオゾン消費量の見積もり

本研究では、エチレンとの反応により消費されたオゾンの濃度 $\Delta[\text{O}_3]$ を見積もる為、水蒸気およびカルボン酸の添加されていない条件でエチレン濃度を変えてオゾン濃度の減少を測定した。オゾン初期濃度 $[\text{O}_3]_0$ は $7.4 \times 10^{13} \text{ molecules cm}^{-3}$ (3 ppmv) で、反応実験と同じ条件とした。エチレン初期濃度 $[\text{C}_2\text{H}_4]_0$ は 0.2×10^{15} から $1.6 \times 10^{15} \text{ molecules cm}^{-3}$ (8~67 ppmv) とした。Fig. 2.10 に、測定された $[\text{O}_3]$ をもとに計算した $\ln([\text{O}_3]/[\text{O}_3]_0)$ の値を、エチレン初期濃度に対してプロットした図を示す。

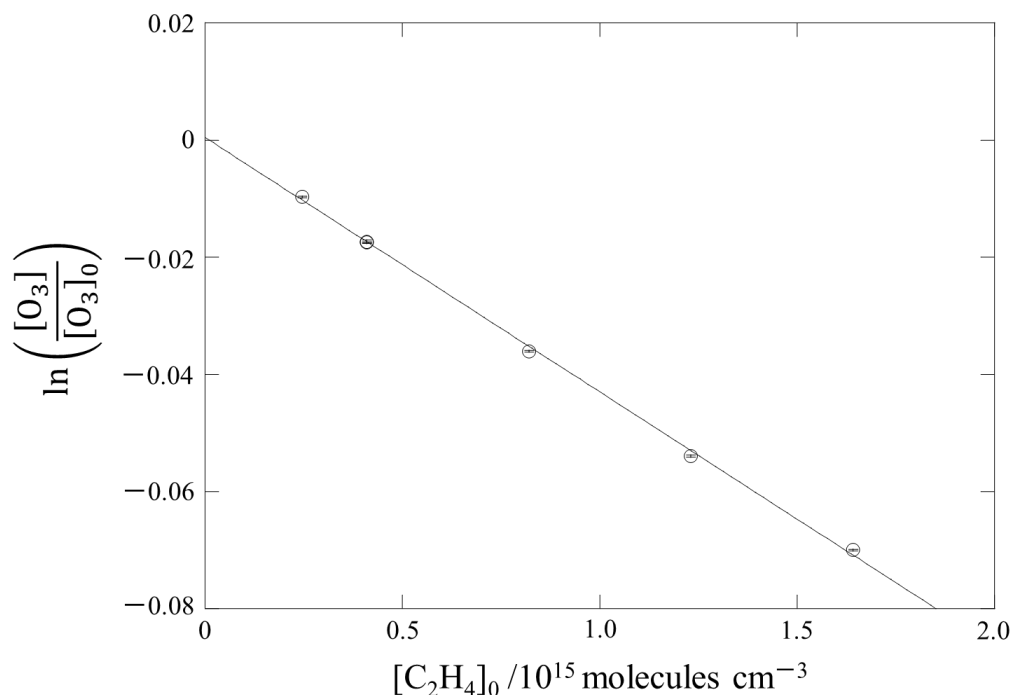


Fig. 2.10 $[\text{C}_2\text{H}_4]_0$ に対する $\ln([\text{O}_3]/[\text{O}_3]_0)$ のプロット

この図に示すとおり、 $\ln([\text{O}_3]/[\text{O}_3]_0)$ は $[\text{C}_2\text{H}_4]_0$ の変化に伴い線形の応答を示し、エチレン濃度の減少を無視した擬一次反応の条件が成り立っている事を示している。

$$\ln\left(\frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_3]_0}\right) = -k_0[\text{C}_2\text{H}_4]_0 t \quad (\text{E2.6})$$

ここで t は反応時間、 k_0 はエチレンとオゾンの二分子反応速度定数である。式 E2.6 からわかるように、Fig. 2.10 の直線相関の傾きは $k_0 t$ の値に対応する。Fig. 2.10 から、 $k_0 t$ の値は $(4.34 \pm 0.02) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ と見積もられた。この値と、文献値 $k_0 = (1.6 \pm 0.1) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ から、実効的な反応時間 t を $27 \pm 2 \text{ s}$ と見積もった。反応実験の $\Delta[\text{O}_3]$ はここで求められた $k_0 t$ と、カルボン酸と水蒸気を添加していない条件で測定された $[\text{O}_3]_0$ の値を用いて以下の式から見積もった。

$$\Delta[\text{O}_3] = [\text{O}_3]_0 [1 - e^{-k_0[\text{C}_2\text{H}_4]_0 t}] \quad (\text{E2.7})$$

第二章 参考文献

- [1] Anglada J. M.; Olivella S.; Solé A. The reaction of formaldehyde carbonyl oxide with the methyl peroxy radical and its relevance in the chemistry of the atmosphere. *Phys.Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 18921–18933
- [2] Hirokawa, J.; Kato, T.; Mafuné, F. In situ measurements of atmospheric nitrous acid by chemical ionization mass spectrometry using chloride ion transfer reactions. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 8380–8386.
- [3] Sakamoto Y.; Inomata S.; Hirokawa J. Oligomerization reaction of the Criegee intermediate leads to secondary organic aerosol formation in ethylene ozonolysis. *J. Phys. Chem. A.* **2013**, *117*, 12912–12921.
- [4] Sakamoto, Y.; Yajima, R.; Inomata, S.; Hirokawa, J. Water vapour effects on secondary organic aerosol formation in isoprene ozonolysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 3165–3175.
- [5] Tetens, O. Über einige meteorologische Begriffe. *Z. Geophys.* **1930**, *6*, 297–309.
- [6] Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II -gas phase reactions of organic species. *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 3625–4055.

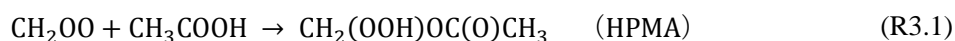
第三章

CH₂OO と酢酸および
水蒸気との反応

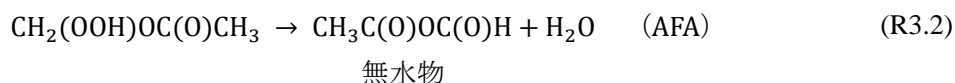
3.1 緒言

第一章で述べたように、 CH_2OO は最も簡単な構造のクリーギー中間体として、その反応性に興味もたれており、これまでにその反応性に対するいくつかの研究がなされてきた。Welz ら^[1]はジヨードメタンの光解離から生成した CH_2OO とギ酸、酢酸の二分子反応速度定数を直接測定することで、その反応速度定数が $(1.1 - 1.3) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と、衝突限界に近い非常に高い値であることを報告している。しかし、こうした直接測定で用いられる CH_2OO は、オゾン分解過程から生じた CH_2OO と反応性が異なる可能性や、減圧系であるため大気圧条件での反応速度定数と異なる可能性がある。Berndt らは大気圧条件でエチレンのオゾン分解からの CH_2OO の水と SO_2 に対する相対的な反応速度定数を報告しているが、水とカルボン酸に対する相対的な反応性に関する同様の研究はこれまでにない。

以上のような背景のもと、本研究では、大気圧条件下でエチレンのオゾン分解から生成する CH_2OO のカルボン酸および水蒸気に対する反応性を実験的に調べた。カルボン酸として最初に、酢酸を選択し、その相対的な反応性を調べたので、本章ではその結果を述べる。第一章でも述べたように、Neeb ら^[2]は、 CH_2OO と酢酸との反応により、付加生成物である hydroperoxymethyl acetate (HPMA) が生成することを報告している。

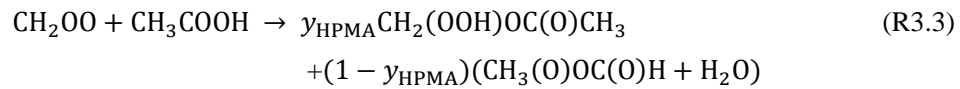


Neeb ら^[2]は、HPMA がさらに脱水して、acetic formic anhydride (AFA) を生成することを報告している。



本研究では、化学イオン化質量分析計 (CIMS) で HPMA を測定し、その酢酸濃度依存性を調べた。さらに、水蒸気濃度を変えて、HPMA の酢酸濃度依存性をその都度測定することにより、 CH_2OO の酢酸および水蒸気に対する相対的な反応速度定数を求めた。得られた相対反応速度定数を、これまで減圧系の直接測定で報告されている反応速度定数の絶対値と比較することで、 CH_2OO の発生方法の違いや圧力条件の違いが CH_2OO の反応性に及ぼす影響を検討した。

また、 CH_2OO と酢酸の反応生成物の収率に関する情報を得ることも目的とした。ここで収率とは、反応により消失した CH_2OO (あるいは酢酸) に対して、個々の生成物が生成する割合として定義される。 CH_2OO と酢酸の反応による反応生成物が HPMA と AFA (および脱離した水分子) だけであると仮定すると、 CH_2OO と酢酸の総括反応式は以下のように書くことができる。



ただし、 y_{HPMA} は HPMA の収率を表す。HPMA のような CH_2OO と酢酸との付加生成物は、さらに CH_2OO が挿入することで、オリゴマーや、さらには二次有機エアロゾル (SOA) の生成につながる可能性がある。それゆえ、 CH_2OO とカルボン酸との反応生成物とその収率は重要な情報であるが、酢酸との反応における生成物に関しては、上述した Neeb らの研究を除いてほとんど情報がない。本研究では、HPMA の測定を通して、その収率 y_{HPMA} に関する情報も得ることができた。

さらに、エチレンのオゾン分解から安定化 CH_2OO が生成する収率 y_{sCl} に関する情報も得ることができた。 y_{sCl} はこれまでにいくつかの研究で報告されているが、水蒸気濃度に対する依存性を調べた例は少ない^[3]。本研究では、水蒸気濃度を変えた実験を行うことにより、 y_{sCl} の湿度に対する依存性に対して知見を得ることができた。

3.2 方法

3.2.1 CH₂OO + 酢酸の反応実験

本研究の CH₂OO+酢酸の反応実験で用いた実験系の概略図を Fig. 3.1 に示す

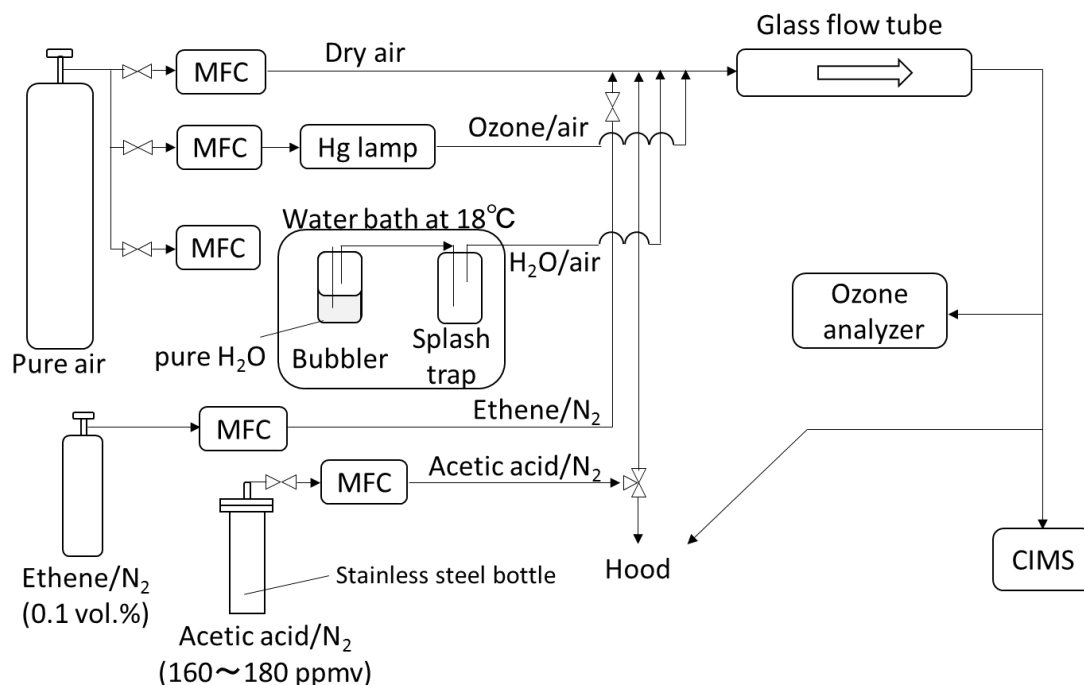


Fig. 3.1 CH₂OO+酢酸反応実験系の概略図

実験は大気圧条件で長さ 80 cm、内径 4 cm のガラス製フローチューブを用いて行った。エチレンとオゾンフローチューブ上端でキャリアガスである純空気とともに導入した。これによりオゾン分解反応が開始される。さらに酢酸、および加湿条件では水蒸気をフローチューブへ導入した。気体流量はマスフローコントローラーにより制御した。フローチューブへの気体の全流量は 3.0 STP L min⁻¹ で一定とした。フローチューブ出口からのガスの一部は化学イオン化質量分析計(CIMS)と UV オゾン濃度計へ導入し、分析した。酢酸と水蒸気濃度、CH₂OO と酢酸との反応で生成する付加生成物 HPMA の濃度を CIMS により測定した。フローチューブの温度は制御しなかったが、室内気温は 298 ± 2 K で一定とした。

エチレンは調製済みボンベ (0.1 vol% エチレン/N₂) から供給した。フローチューブ内でのエチレンの濃度は測定しなかったが、フローチューブへ導入するガス流量から見積もった。典型的なエチレン濃度は 33 ppmv であったが、一部の実験では 17 ppmv あるいは 67 ppmv のエチレン濃度で行った。オゾンは純空気流通下で低圧水銀灯により 185 nm の紫外線を照射することで生成した。オゾン分解反応前のオゾンの体積混合比は 2.9-3.1 ppmv であった。酢酸、水蒸気の存在しない条件でのオゾン初期濃度 [O₃]₀ を測定し、2.3 節で記した式 E2.7 から、各反応実験でのオゾン消費量 Δ[O₃]を見積もった。

3.2.2 酢酸ボトルの調製

CH₂OO と酢酸の反応実験系では、水蒸気濃度を一定に保ちつつ酢酸の濃度を変更して実験を行った。濃度既知の酢酸/N₂ 混合気体を充填した標準ガスボトルをあらかじめ調製しておき、そこからの酢酸/N₂ 混合気体の流量をマスフローコントローラーで制御しつつキャリア気体と混合した。

酢酸/N₂ 混合気体ボトルを調製するため、まず酢酸/N₂ 混合気体の一次希釈ガスを調製した。マスフローコントローラーを用いて N₂ をテフロンバッグへ 10 L 導入した。テフロンバッグへ、液体の酢酸をマイクロシリンジで 14 μl 導入して完全に揮発させ、酢酸濃度約 500 ppmv の一次希釈ガスを調製した。容積約 10 L のステンレスボトルの内部を排気し、そこへ一次希釈ガスを導入した。ステンレスボトルへ N₂ を追加し適当な濃度とし、酢酸/N₂ 混合気体を調製した。

ステンレスボトル内の酢酸/N₂ 混合気体の酢酸濃度の決定には CIMS 測定を用いた。ボトルの酢酸/N₂ 混合気体を、マスフローコントローラーを用いて一定流量、フローチューブへ導入した。フローチューブには、別にキャリア気体を導入し、全流量が 3 SLM となるように、酢酸を希釈した。フローチューブ出口からの気体に含まれる酢酸を CIMS により分析し、規格化信号強度 I_{95} を求めた。ボトルからの流量をマスフローコントローラーで変化させることで、フローチューブ内の酢酸濃度を変え、それに伴う I_{95} の変化を調べた。Fig. 3.2 に、ボトルからの酢酸/N₂ 気体流量と酢酸規格化信号強度 I_{95} の関係をプロットする。

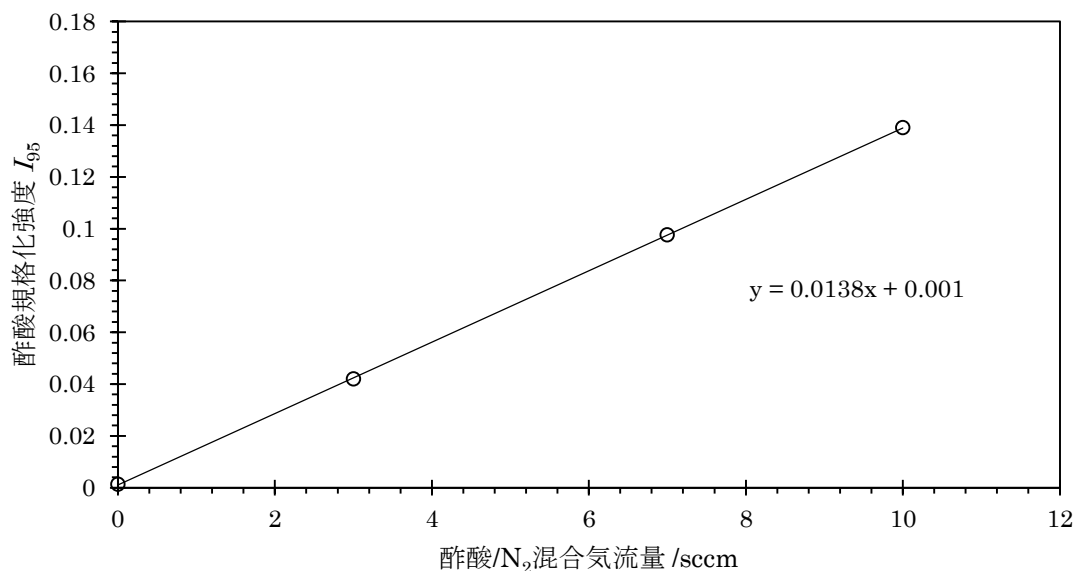


Fig. 3.2 調製した酢酸/N₂ 混合気体を流量 sccm で全流量 3SLM へ希釈したときの、酢酸の CIMS 規格化信号強度 I_{95} の関係

酢酸/N₂混合気体流量に対し、その規格化信号強度は明確な一次の相関を示した。このプロットに対し線形回帰直線を求めた。プロットの回帰直線の傾きは

$$\text{Slope} = \frac{C_{\text{bottle, CH}_3\text{COOH}} \times \left(\frac{F_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{F_{\text{Flowtube}}}\right) \times S_{95}}{F_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad (\text{E3.1})$$

で表される。ただし、式 E3.1 の Slope は Fig. 3.2 の回帰直線の傾き、 $F_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ はボトルからの酢酸/N₂ 気体流量、 F_{Flowtube} はフローチューブ内の全流量、 S_{95} は CIMS の酢酸検出感度 (ppmv^{-1}) である。ここから回帰直線の傾きの値を用いてボトル濃度 $C_{\text{bottle, CH}_3\text{COOH}}$ を見積もった (E3.2)。

$$C_{\text{bottle, CH}_3\text{COOH}} = \frac{\text{Slope} \times F_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{\left(\frac{F_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{F_{\text{Flowtube}}}\right) \times S_{95}} \quad (\text{E3.2})$$

本研究では酢酸/N₂混合気体を3回調製したが、これらの酢酸濃度は $159 \pm 4 \sim 177 \pm 7$ ppmv (値 $\pm 2\sigma$) の範囲であった。

S_{95} の値は日ごとに変わりうるので、各実験においてステンレスボトル内の酢酸/N₂混合気体を二次標準ガスとして用い、 S_{95} の値を実験ごとに決定した。この方法で求められた検出感度 S_{95} は、水蒸気濃度に関係なく、 $(1.14 \pm 0.05) \times 10^{-14}$ から $(1.26 \pm 0.03) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ の範囲であった。 S_{95} の値の不確定性には、 I_{95} 測定 of 統計誤差 (2σ) と、ボトル内酢酸濃度の系統誤差が考慮されている。

CH₂OOと酢酸の付加生成物であるHPMAは、標準ガスを調製できなかったため、濃度校正によるCIMSの感度決定を行うことができなかった。3.3.1節で記述するCH₂OOと酢酸、水蒸気に対する相対反応速度定数を決定するための解析では、CIMSで m/z 141に検出された、HPMAに由来するイオンの規格化信号強度 I_{141} が、HPMAの濃度に比例するという仮定をおいた。そして、後述する3.3.2節で、 I_{141} がHPMAの濃度に対して一次で依存することを間接的に示した。

3.2.3 CH₂OO と酢酸の反応の速度論解析式

CH₂OO の関与する反応の相対的な反応速度定数を決定するため、上述のように I_{141} が反応 R3.1 により生成した HPMA の濃度に対して比例すると仮定し、 I_{141} と酢酸濃度との関係を導いた。CH₂OO の生成速度は

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{OO}]}{dt} = y_{\text{SCI}}k_0[\text{C}_2\text{H}_4][\text{O}_3] - (k_{\text{C}_2}[\text{CH}_3\text{COOH}] + k_{\text{L}})[\text{CH}_2\text{OO}] \quad (\text{E3.3})$$

で表される。ここで $[\text{CH}_2\text{OO}]$, $[\text{C}_2\text{H}_4]$, $[\text{O}_3]$, $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ はそれぞれ安定化 CH₂OO, エチレン, オゾン, 酢酸の濃度、 y_{SCI} はエチレンのオゾン分解から生成する安定化 CH₂OO の収率、 k_{C_2} は CH₂OO と酢酸の二分子反応速度定数、 k_{L} は酢酸濃度に依存しないそれ以外の反応の擬一次反応速度定数である。CH₂OO に対して定常状態近似を施すことで式 E3.4 を得る。

$$[\text{CH}_2\text{OO}] = \frac{y_{\text{SCI}}k_0[\text{C}_2\text{H}_4][\text{O}_3]}{k_{\text{C}_2}[\text{CH}_3\text{COOH}] + k_{\text{L}}} \quad (\text{E3.4})$$

HPMA の生成速度は、次の式 E3.5 で表すことができる。

$$\frac{d[\text{HPMA}]}{dt} = y_{\text{HPMA}}k_{\text{C}_2}[\text{CH}_2\text{OO}][\text{CH}_3\text{COOH}] \quad (\text{E3.5})$$

式 E3.5 を E3.4 へ代入し、式 E3.6 を得る

$$\frac{d[\text{HPMA}]}{dt} = \frac{y_{\text{HPMA}}k_{\text{C}_2}[\text{CH}_3\text{COOH}]}{k_{\text{C}_2}[\text{CH}_3\text{COOH}] + k_{\text{L}}} \times y_{\text{SCI}}k_0[\text{C}_2\text{H}_4][\text{O}_3] \quad (\text{E3.6})$$

式 E3.6 を積分し、酢酸濃度が CH₂OO との反応で変化しないと仮定すると、式 E3.7 が得られる。

$$\begin{aligned} [\text{HPMA}] &= \frac{y_{\text{HPMA}}k_{\text{C}_2}[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}{k_{\text{C}_2}[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 + k_{\text{L}}} \int_0^t y_{\text{SCI}}k_0[\text{C}_2\text{H}_4][\text{O}_3] dt \\ &= \frac{y_{\text{HPMA}}k_{\text{C}_2}[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}{k_{\text{C}_2}[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 + k_{\text{L}}} y_{\text{SCI}}\Delta[\text{O}_3] \end{aligned} \quad (\text{E3.7})$$

式 E3.7 の $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0$ は CH₂OO との反応前の酢酸濃度である。この変換には式 E3.8 の関係を用いた。

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} &= k_0[\text{C}_2\text{H}_4][\text{O}_3] \\ \int_0^t k_0[\text{C}_2\text{H}_4][\text{O}_3] dt &= -\int_{[\text{O}_3]_0}^{[\text{O}_3]} d[\text{O}_3] = [\text{O}_3]_0 - [\text{O}_3] = \Delta[\text{O}_3] \end{aligned} \quad (\text{E3.8})$$

十分に酢酸濃度が高いとき、すなわち $k_{\text{C}_2}[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 \gg k_{\text{L}}$ であるとき、HPMA 濃度は、次の式で表される HPMA の最大濃度 $[\text{HPMA}]_{\text{max}}$ に近づいていく。

$$[\text{HPMA}]_{\text{max}} = y_{\text{HPMA}}\Delta[\text{CH}_2\text{OO}] = y_{\text{HPMA}}y_{\text{SCI}}\Delta[\text{O}_3] \quad (\text{E3.9})$$

式 E3.9 を E3.7 に代入し、

$$[\text{HPMA}] = \frac{k_{\text{C2}}[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}{k_{\text{C2}}[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 + k_{\text{L}}} [\text{HPMA}]_{\text{max}} \quad (\text{E3.10})$$

が得られる。CIMS で測定された m/z 141 の規格化信号強度 I_{141} が $[\text{HPMA}]$ に対して比例すると仮定すると、式 E3.11 が得られる。

$$I_{141} = \frac{k_{\text{C2}}[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}{k_{\text{C2}}[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 + k_{\text{L}}} I_{141}^{\text{max}} \quad (\text{E3.11})$$

ここで、 I_{141}^{max} は $[\text{HPMA}]_{\text{max}}$ に対応する m/z 141 の信号強度である。式 E3.11 の両辺の逆数を取ると、次式が得られる

$$\frac{1}{I_{141}} = \frac{k_{\text{L}}}{k_{\text{C2}}I_{141}^{\text{max}}} \frac{1}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0} + \frac{1}{I_{141}^{\text{max}}} \quad (\text{E3.12})$$

したがって、 I_{141} の逆数は酢酸濃度の逆数に対して一次の相関を示す。このようにして、 I_{141} と酢酸の初期濃度 $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0$ の関係を得ることができる。

以上は酢酸濃度が反応により変化しないという仮定のもとで導いた。しかし、酢酸濃度の最も低い条件 (2.6×10^{12} molecule cm^{-3}) では、最大で 70% の酢酸が消費されるなど、実際に CH_2OO との反応を通じて酢酸濃度の減少は無視できなかつた。そこで、 CH_2OO と反応する前の酢酸濃度と、フローチューブ出口で CIMS により測定した反応後の酢酸濃度との平均 $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ave}}$ を求め、 $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0$ をこれで置き換えた以下の式を解析に用いた。

$$I_{141} = \frac{k_{\text{C2}}[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ave.}}}{k_{\text{C2}}[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ave.}} + k_{\text{L}}} I_{141}^{\text{max}} \quad (\text{E3.13})$$

$$\frac{1}{I_{141}} = \frac{k_{\text{L}}}{k_{\text{C2}}I_{141}^{\text{max}}} \frac{1}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ave.}}} + \frac{1}{I_{141}^{\text{max}}} \quad (\text{E3.14})$$

実験では酢酸濃度を変えて I_{141} を CIMS で測定することにより、 $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ave}}$ に対する I_{141} の依存性を求め、式 E3.14 にしたがって逆数プロットの y 切片から I_{141}^{max} を、傾きと y 切片の比から $k_{\text{L}}/k_{\text{C2}}$ をそれぞれ決定した。

$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ave}}$ を解析に用いることの妥当性は、以下のモデルシミュレーションにより確かめた。モデルシミュレーションでは、 $t=t_1$ での濃度をもとに、 $t=t_2=t_1+\Delta t$ での反応物、生成物の濃度を順次計算した。

$$\Delta[\text{O}_3(t_1)] = k_0[\text{O}_3(t_1)][\text{C}_2\text{H}_4(t_1)]\Delta t \quad (\text{E3.15})$$

$$f_{\text{AA}}(t_1) = \frac{k_{\text{C2}}[\text{CH}_3\text{COOH}(t_1)]}{k_{\text{C2}}[\text{CH}_3\text{COOH}(t_1)] + k_{\text{L}}} \quad (\text{E3.16})$$

$$[\text{O}_3(t_2)] = [\text{O}_3(t_1)] - \Delta[\text{O}_3(t_1)] \quad (\text{E3.17})$$

$$[\text{C}_2\text{H}_4(t_2)] = [\text{C}_2\text{H}_4(t_1)] - \Delta[\text{O}_3(t_1)] \quad (\text{E3.18})$$

$$[\text{CH}_2\text{OO}(t_2)] = [\text{CH}_2\text{OO}(t_1)] + y_{\text{scI}}\Delta[\text{O}_3(t_1)] \quad (\text{E3.19})$$

$$[\text{HPMA}(t_2)] = [\text{HPMA}(t_1)] + f_{\text{AA}}(t_1)y_{\text{scI}}\Delta[\text{O}_3(t_1)] \quad (\text{E3.20})$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}(t_2)] = [\text{CH}_3\text{COOH}(t_1)] - f_{\text{AA}}(t_1)y_{\text{scI}}\Delta[\text{O}_3(t_1)] \quad (\text{E3.21})$$

時間間隔 $\Delta t = 0.1$ s として、反応時間 30 s での酢酸と HPMA の濃度[HPMA(30s)]および [CH₃COOH(30s)] を計算した。そして反応前後の酢酸の濃度の平均値 [CH₃COOH]_{ave} を $([\text{CH}_3\text{COOH}(0\text{s})] + [\text{CH}_3\text{COOH}(30\text{s})])/2$ により求めた。計算においては、 $k_0 = (1.6 \pm 0.1) \times 10^{-18}$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹[4] および $k_{C2} = (1.3 \pm 0.1) \times 10^{-10}$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹[1] を用いた。

このシミュレーションを用いて、ある値の k_1/k_{C2} を仮定して、実験と同じ条件でシミュレーションを行い、[HPMA(30s)] と [CH₃COOH]_{ave} を得た。そして、式 E3.12 あるいは E3.14 に基づいた逆数プロットから k_1/k_{C2} の値を求め、最初に仮定した k_1/k_{C2} の値と比較した。Fig. 3.3(a) に、 $k_1/k_{C2} = 5.0 \times 10^{12}$ molecule cm⁻³ を仮定したときに、モデルシミュレーションから得られた [HPMA(30s)] を、[CH₃COOH]₀ あるいは [CH₃COOH]_{ave} に対してプロットした図を示す。また、Fig. 3.3(b) には、式 E3.12、E3.14 による解析のため、[HPMA(30s)]⁻¹ を、[CH₃COOH]₀⁻¹ あるいは [CH₃COOH]_{ave}⁻¹ に対してプロットした図を示す。

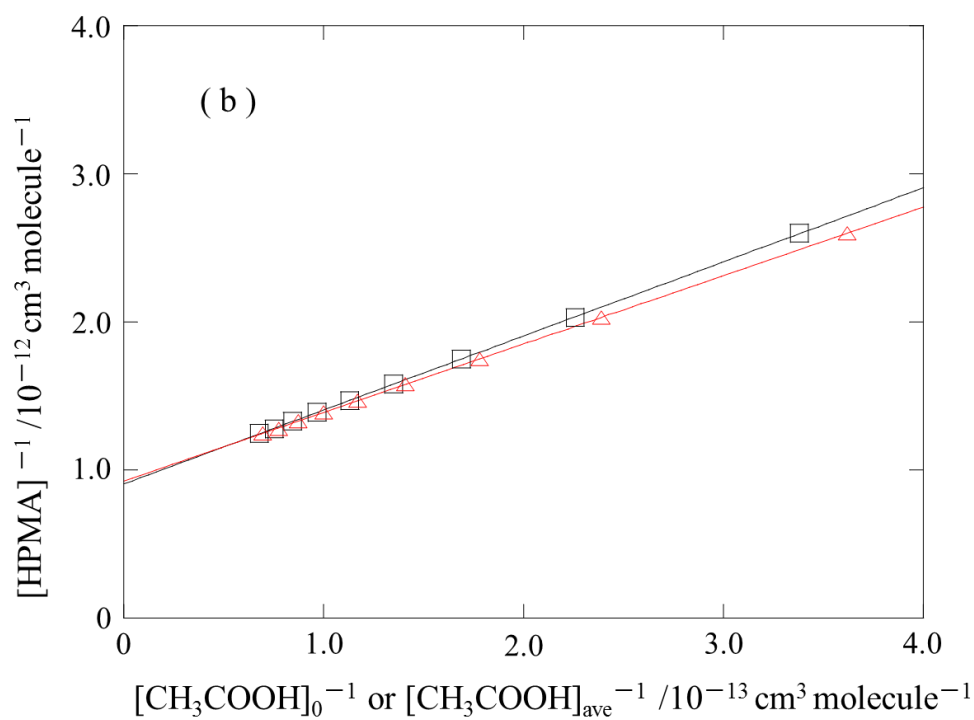
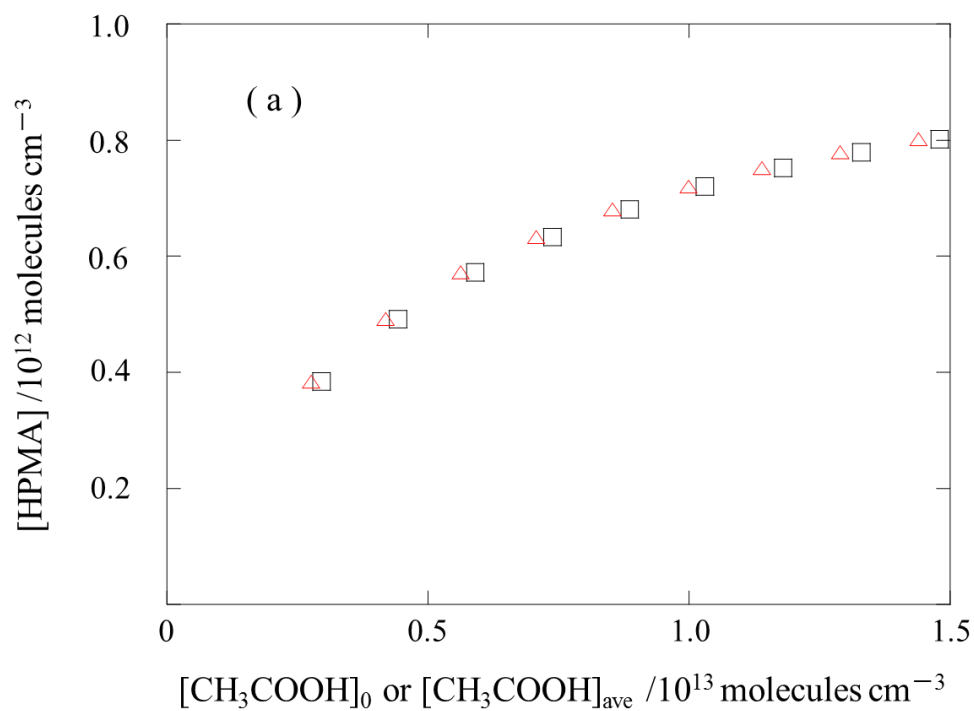


Fig. 3.3(a) $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0$ (黒, 四角) および $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ave}}$ (赤, 三角) に対する $[\text{HPMA}]$ のプロット (b) $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0^{-1}$ (黒, 四角) および $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ave}}^{-1}$ (赤, 三角) に対する $[\text{HPMA}]^{-1}$ のプロット

Fig. 3.3b に示した逆数プロットの y 切片でその傾きを割る事により、それぞれのプロットに対する k_1/k_{C2} の値を得ることができる。[HPMA]⁻¹-[CH₃COOH]₀⁻¹プロット (Fig. 3.3b の黒線) では、 $k_1/k_{C2} = 5.6 \times 10^{12} \text{ molecule cm}^{-3}$ が得られたのに対し、[HPMA]⁻¹-[CH₃COOH]_{ave}⁻¹プロット (Fig. 3.3b 赤線) では、 $k_1/k_{C2} = 5.0 \times 10^{12} \text{ molecule cm}^{-3}$ が得られた。 y_{sCl} は 0.4 を仮定したが、 y_{sCl} の値を 0.3 から 0.6 の範囲で変えてみても、 k_1/k_{C2} は同じ値であった。

実験で得られた k_1/k_{C2} の値の不確かさが 10% である事を考慮すると、[HPMA]⁻¹-[CH₃COOH]_{ave}⁻¹プロットは[HPMA]⁻¹-[CH₃COOH]₀⁻¹プロットよりも、より正確な値を与えると考えられる。

3.3 結果と考察

3.3.1 相対反応速度定数の決定

Fig. 3.1 は、エチレン初期濃度 33 ppmv、異なる相対湿度（RH 0.7, 13, 38%）で測定された HPMA の規格化信号強度 I_{141} を、 $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ave}}$ に対してプロットした図である。

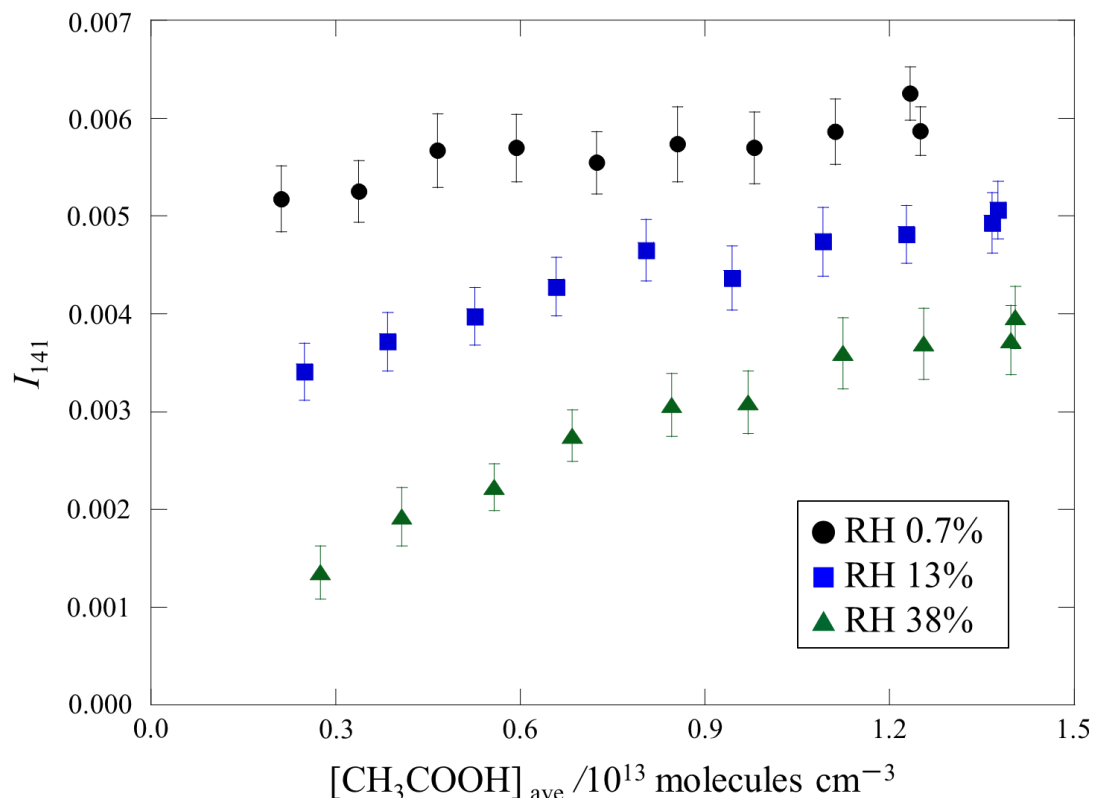


Fig. 3.4 RH 0.7% (円) , 13% (四角) , 38% (三角) での $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ave}}$ に対する I_{141} の依存性。エチレン初期濃度は 33 ppmv である。

I_{141} の値はバックグラウンドで補正されている。まず、どの湿度でも、 $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ave}}$ の増加に伴い I_{141} も増加することがわかる。RH 0.7% での I_{141} の値は最小の酢酸濃度 $2.1 \times 10^{12} \text{ molecules cm}^{-3}$ で既に高い I_{141} の値を示し、酢酸濃度の増加に伴い最大値 I_{141}^{max} に近づいていく。RH 13%, 38% での I_{141} の値は、低い酢酸濃度において RH 0.7% での I_{141} の値よりも低く、 $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ave}}$ の増加に対して徐々に増加している。この挙動は式 E3.13 から予想されるものと矛盾しない。そこで、式 E3.14 に基づくデータ解析を行うため、 I_{141} の逆数を $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ave}}$ の逆数に対してプロットした。

Fig. 3.5 に、Fig. 3.4 のプロット $I_{141} - [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ave}}$ に対する逆数プロット $I_{141}^{-1} - [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ave}}^{-1}$ を示す。

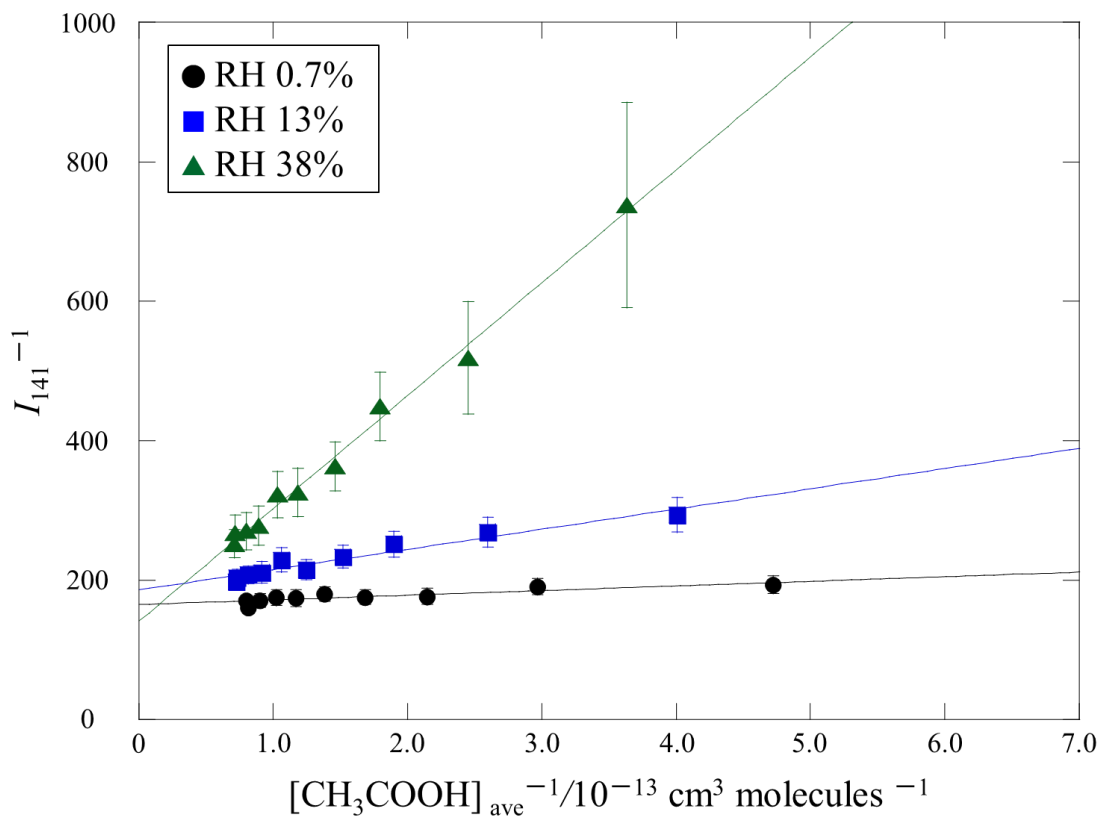


Fig. 3.5 エチレン初期濃度 33 ppmv、RH0.7% (円) , 13% (四角) , 38% (三角) における $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ave}}^{-1}$ に対する I_{141}^{-1} のプロット

式 E3.14 から予想されるように、Fig. 3.5 では I_{141} の逆数が $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ave}}$ の逆数に対して直線関係にあることがわかる。式 E3.14 から、その y 切片は I_{141}^{max} の逆数に、傾きは $k_L/(k_{C2}I_{141}^{\text{max}})$ に、それぞれ対応する。RH の増加に伴い、その傾きが大きくなる傾向にあることがわかる。このことは水蒸気濃度の増加に伴い k_L が大きくなった事を示唆している。

本研究での各実験において、Fig. 3.5 に示したのと同様のプロットを行い、それぞれに対する回帰直線から、y 切片と傾きを求め、さらにこれらから I_{141}^{max} と k_L/k_{C2} の値を求めた。Fig. 3.6a に、このようにして得られた k_L/k_{C2} の値を $[\text{H}_2\text{O}]$ に対してプロットした。

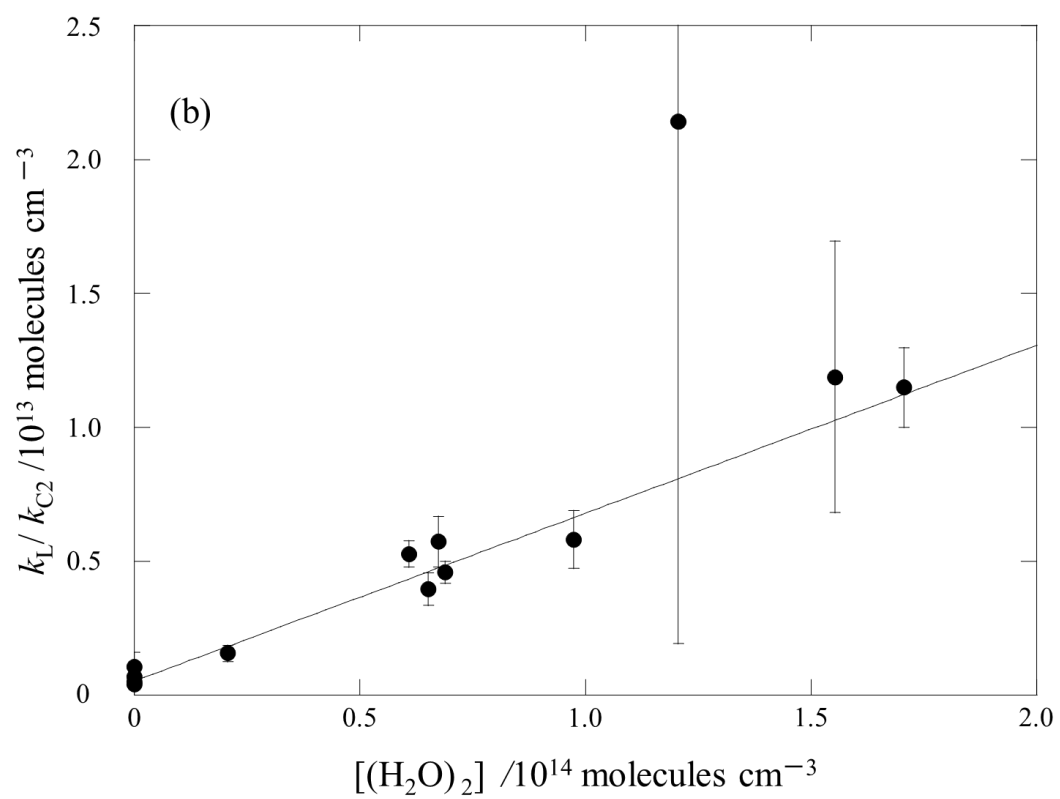
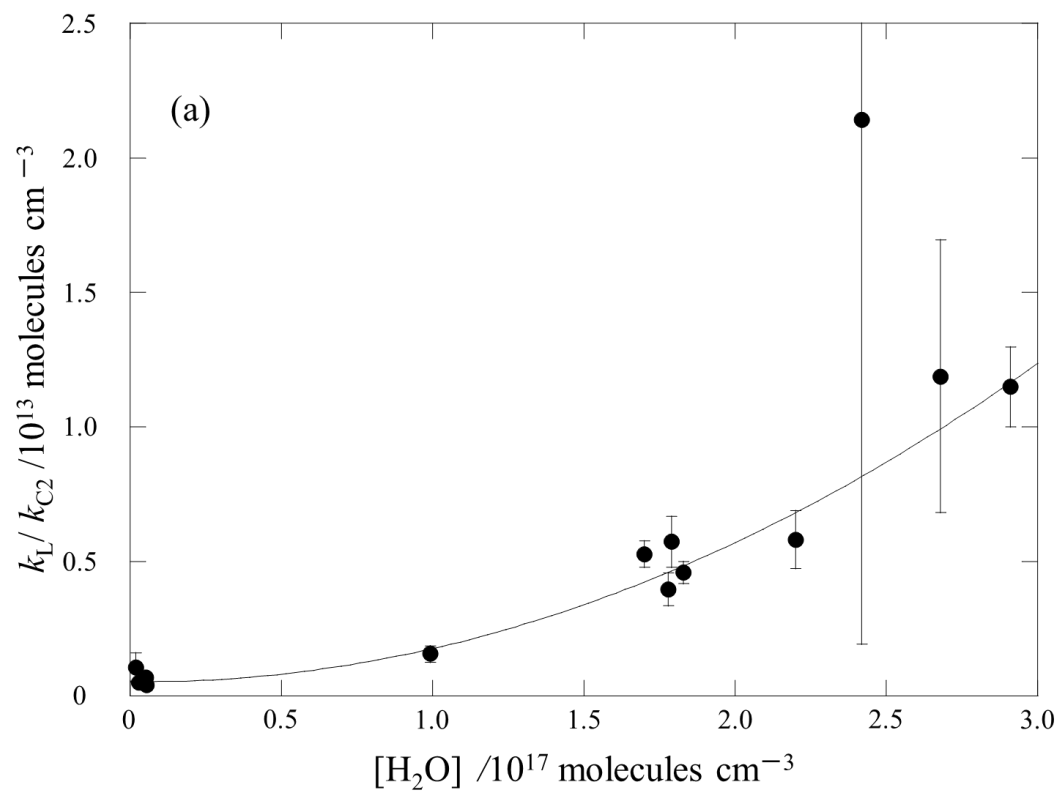


Fig. 3.6 k_L/k_{C2} の $[H_2O]$ との相関(a)および $[(H_2O)_2]$ との相関(b)。実線は回帰直線である。

図中のエラーバーは線形フィッティングからの標準誤差の2倍である。Fig. 3.6a から、 k_L/k_{C2} は水蒸気濃度に対して非線形の相関を示している事がわかる。水蒸気存在下では、 k_L に含まれる反応を以下のように分類できる。



ここで、反応 R3.5 は CH_2OO と水および酢酸との反応以外のすべての反応を含む。それゆえ、 CH_2OO とその他の分子、たとえばエチレン、オゾン、ホルムアルデヒド、 CH_2OO との二分子反応や CH_2OO の単分子分解や異性化反応も含んでいる。反応 R3.3, R3.4 の二次反応速度定数 k_{monomer} , k_{dimer} 、および反応 R3.5 の擬一次反応速度定数 k_{uni} 、水単量体と二量体の濃度を使って、 k_L は

$$k_L = k_{\text{monomer}}[\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{dimer}}[(\text{H}_2\text{O})_2] + k_{\text{uni}} \quad (\text{E3.21})$$

と書ける。そこで、 $[\text{H}_2\text{O}]$ に対する二次多項式を Fig. 3.6a のデータにフィッティングした。誤差の値で重み付けした最小二乗フィッティングにより、エラーを 2σ として、 $k_L/k_{C2} = (1.4 \pm 0.3) \times 10^{-22} \times [\text{H}_2\text{O}]^2 + (-1.3 \pm 5.4) \times 10^{-6} \times [\text{H}_2\text{O}] + (5.3 \pm 0.7) \times 10^{11}$ と求められた。この事は k_L/k_{C2} が水蒸気濃度に対しては一次ではなく二次で相関することを強く示唆している。 $[\text{H}_2\text{O}] = 2.4 \times 10^{17} \text{ molecules cm}^{-3}$ における $k_L/k_{C2} = 2.1 \times 10^{13} \text{ molecules cm}^{-3}$ を示す点はその他の点の挙動から著しく逸脱しているが、非常に大きな誤差を示しているため、重み付けによる最小二乗フィッティングにおいて、その寄与は無視される。 CH_2OO の反応性に対する最近の間接^[3]、直接測定研究^[5, 6, 7]は、 CH_2OO が水二量体に対して高い反応性を持つことを示している。本研究の結果はこれらの先行研究の報告と矛盾しない。そこで、 CH_2OO と水単量体との反応による寄与を無視し、水二量体の濃度 $[(\text{H}_2\text{O})_2]$ に対する k_L/k_{C2} の値をプロットした。Berndt らの行った方法と同様に^[3]、本研究では、水単量体の会合による二量体形成反応に対する圧平衡定数 $K_p(T)$ を表す式^[8]を用いて $[(\text{H}_2\text{O})_2]$ を見積もった。

$$K_p(T)/\text{atm}^{-1} = 4.7856 \times 10^{-4} \times e^{\left(\frac{1851.09}{T} - 5.10485 \times 10^{-3} \times T\right)} \quad (\text{E3.22})$$

Fig. 3.6b に示した $[(\text{H}_2\text{O})_2]$ に対する k_L/k_{C2} のプロットは、 k_L/k_{C2} が $[(\text{H}_2\text{O})_2]$ に対してほぼ直線的に相関することを示している。プロットの回帰直線を最小二乗法により求めた。その傾きから $k_{\text{dimer}}/k_{C2} = (6.3 \pm 0.4) \times 10^{-2}$ と得られた。Welz らによる反応速度の直接測定^[11]による k_{C2} の報告値 $(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を用いて、 k_{dimer} の値は $(8.2 \pm 0.8) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と見積もられた。本研究で得られたこの k_{dimer} の値を直接、間接測定から得られた先行研究での報告値と比較して Table 3.1 に示す。

Table 3.1. 本研究、先行研究の相対反応速度定数測定実験で求められた $k_{\text{dimer}}/k_{\text{C}_2}$ および直接測定により求められた絶対反応速度定数 k_{dimer} の値

$k_{\text{dimer}}/k_{\text{C}_2}$ $k_{\text{dimer}}/k_{\text{SO}_2}$	k_{dimer} / $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	条件	Ref.
間接的速度論研究 (C_2H_4 のオゾン分解からの CH_2OO)			
$k_{\text{dimer}}/k_{\text{C}_2} = (6.3 \pm 0.4) \times 10^{-2}$	8.2 ± 0.8^c	$298 \pm 2 \text{ K}$	this study
$k_{\text{dimer}}/k_{\text{SO}_2} = 0.29 \pm 0.01$	11 ± 2^d	$293 \pm 0.5 \text{ K}$	Berndt et al. [3]
$k_{\text{dimer}}/k_{\text{SO}_2} = (1.4 \pm 1.8) \times 10^{-2}$	0.56 ± 0.70^d	$293 - 303 \text{ K}$	Newland et al. [9]
直接的速度論研究 (CH_2I_2 の光分解からの CH_2OO)			
		298 K	
	6.5 ± 0.8	100–500 Torr	Chao et al. [5]
	4.0 ± 1.2	294 K 50–400 Torr	Lewis et al. [6]
	7.4 ± 0.6	298 K 500–600 Torr	Smith et al. [7]
	7.5	300 K 60 Torr	Liu et al. [10]
	6.6 ± 0.7	293 K 30–100 Torr	Sheps et al. [11]

- a. 誤差範囲は 2σ 誤差範囲である。
b. 特記なき場合、大気圧条件下で行なわれた実験である。
c. 直接測定の先行研究^[1]から見積もられた k_{C_2} の値 $(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と本研究の $k_{\text{dimer}}/k_{\text{C}_2}$ の値から見積もられた。
d. $k_{\text{dimer}}/k_{\text{SO}_2}$ と直接測定による先行研究^[12]の k_{SO_2} の値 $(3.9 \pm 0.7) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ から見積もられた。

Berndt ら^[3]および Newland ら^[9]は k_{dimer} の値と、 $\text{CH}_2\text{OO} + \text{SO}_2$ の反応速度定数 (k_{SO_2}) の値との相対値 $k_{\text{dimer}}/k_{\text{SO}_2}$ をそれぞれ 0.29 ± 0.01 および $k_{\text{dimer}}/k_{\text{SO}_2} = (1.4 \pm 1.8) \times 10^{-2}$ と求めた。Table 3.1 には、彼らの $k_{\text{dimer}}/k_{\text{SO}_2}$ の値と、Welz ら^[12]が直接測定から求めた k_{SO_2} の値 $k_{\text{SO}_2} = (3.9 \pm 0.7) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ とから見積もった k_{dimer} の値も載せた。本研究で得られた k_{dimer} の値はこれら先行研究で報告された k_{dimer} の値の範囲内である。この事は、本研究で得

られた $k_{\text{dimer}}/k_{\text{C}_2}$ の値が妥当である事および、低圧条件で Welz らによって測定された k_{C_2} の値は大気圧条件の実験に対しても応用可能であることを示唆する。

一方で、Fig. 3.6b の回帰直線の y 切片から $k_{\text{uni}}/k_{\text{C}_2} = (5.2 \pm 0.7) \times 10^{11} \text{ molecules cm}^{-3}$ と見積もられた。これも Welz らの k_{C_2} の値^[1]を用いると、本研究の結果から k_{uni} の値は $70 \pm 10 \text{ s}^{-1}$ と見積もられた。この値は Berndt ら^[3]および Newland ら^[9]により、それぞれ間接測定から見積もられた値 (9 ± 2) および $(-8.8 \pm 13) \text{ s}^{-1}$ や、直接測定による CH_2OO の単分子消失の上限値の報告値^[13] $11.6 \pm 8.0 \text{ s}^{-1}$ よりも高い値である。量子化学計算によると、 CH_2OO の単分子分解や異性化による単分子消失速度定数は 0.33 s^{-1} と見積もられている^[14]。Berndt ら^[15]はごく最近、 CH_2OO の単分子消失速度定数を $0.19 \pm 0.07 \text{ s}^{-1}$ と報告している。これらの値を考慮すると、本研究で見積もられた k_{uni} の値は反応管壁面での不均一分解やその他の分子との二分子反応などの CH_2OO の消失過程の影響を受けていると思われる。本研究で用いた実験系では、 CH_2OO はエチレンやオゾン、あるいは反応生成物であるホルムアルデヒドやギ酸などと反応する可能性がある。そこで、既報の速度定数に基づいて CH_2OO とそれぞれの反応物との二分子反応の k_{uni} への寄与を見積もった。

本実験系では CH_2OO は反応物であるエチレン、オゾンと反応するほか、エチレンとオゾンとの反応で生成するホルムアルデヒドやギ酸とも反応しうる。これらが k_{uni} に寄与しうる二分子反応として考察した。Buras ら^[16]は CH_2OO とエチレンの反応速度定数を $7 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と見積もった。ここから本研究の最大エチレン濃度 67 ppmv であれば、その擬一次反応速度定数は 1 s^{-1} と見積もられる。

Berndt ら^[15]は実験に基づき、 CH_2OO とオゾンの反応速度定数の上限を見積もっており、その値を $8.7 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と報告している。一方で、Vereecken ら^[17]の理論計算によると、 CH_2OO とオゾンの反応速度定数は $1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と予想されている。Berndt らの $8.7 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を用いると、本研究の条件でエチレンとオゾンの擬一次反応速度定数は $< 6 \text{ s}^{-1}$ と見積もられる。一方、Vereecken ら^[17]の理論計算による値であれば、その擬一次反応速度定数は 70 s^{-1} と見積もられ、本研究で得られた値に近い。

CH_2OO とホルムアルデヒドの反応速度定数はこれまでに絶対値は分かっていないが、Neeb ら^[18]により CH_2OO とギ酸との反応速度定数に対する相対値は 0.05 と見積もられている。Welz ら^[1]により CH_2OO とギ酸の反応速度定数は $1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と求められており、ここから CH_2OO とホルムアルデヒドの反応速度定数は $5.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と見積もられた。エチレンのオゾン分解からのホルムアルデヒドの収率を 1 とすると、ホルムアルデヒド濃度はオゾン消費量と等しいと考えられる。本研究のホルムアルデヒドの最大濃度は $4.6 \times 10^{12} \text{ molecule cm}^{-3}$ と計算され、ここから CH_2OO とホルムアルデヒドの反応に対する擬一次速度定数は 25 s^{-1} と見積もられた。一方、本研究のギ酸の最大濃度は CIMS による測定値から、 $2.7 \times 10^{11} \text{ molecules cm}^{-3}$ と得られた。Welz らの反応速度定数 $1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を用いると、 CH_2OO とギ酸の反応に対する擬一次速度定数は 30 s^{-1} と見積もられた。本研究で得られた k_{uni} の値に対して、ホルムアルデヒドあるいはギ酸との

反応がある程度寄与している可能性があると考えられる。

CH₂OO の自己反応速度に対する二次速度定数 k_{self} に対しては、直接測定により、 6×10^{-11} から $4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の値が報告されている^[13, 19, 20, 21]。ここで、CH₂OO の消失が酢酸の反応と自己反応によるもののみと仮定すると、[CH₂OO]の反応速度式は定常状態近似を適用して

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{OO}]}{dt} = 0 = y_{\text{SCl}}k_0[\text{C}_2\text{H}_4][\text{O}_3] - k_{\text{C2}}[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{CH}_2\text{OO}] - k_{self}[\text{CH}_2\text{OO}]^2 \quad (\text{E3.23})$$

と書ける。ここで k_{self} として最近報告された値 $7.35 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[13]を用いると、[CH₂OO]は最大エチレン濃度 $1.6 \times 10^{15} \text{ molecules cm}^{-3}$ かつ最小の酢酸濃度 $2 \times 10^{12} \text{ molecules cm}^{-3}$ のときで、 $7 \times 10^8 \text{ molecules cm}^{-3}$ と求められる。この値を用いると右辺第三項は第二項の値より 4 桁低くなる。したがって、 k_{uni} に対する k_{self} の影響はないと結論できる。

以上の見積もりに基づくと、CH₂OO とオゾン、ホルムアルデヒド、ギ酸との反応が k_{uni} にある程度の寄与をもたらしている事が示唆された。ただし、乾燥条件で得られた k_L の値は k_{uni} にあたるが、エチレン濃度 17–67 ppmv の範囲ではその値に違いが見られなかった。それゆえ、本研究で得られた k_{uni} の値は CH₂OO とその他の分子との二分子反応だけでなく、反応管内壁の CH₂OO の不均一単分子消失過程の影響を受けていると考えられる。

3.3.2 sCI 収率 y_{sCI} の見積もり

Fig. 3.5 で示した $I_{141}^{-1}-[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ave}}^{-1}$ プロットからは k_1/k_{C2} とともに I_{141}^{max} の値を得ることができる。HPMA の濃度に対する CIMS の感度 S_{141} を使って I_{141}^{max} と $[\text{HPMA}]_{\text{max}}$ の関係は

$$I_{141}^{\text{max}} = S_{141}[\text{HPMA}]_{\text{max}} \quad (\text{E3.24})$$

と書ける。 $[\text{HPMA}]_{\text{max}}$ と反応によって消費されたオゾン濃度 $\Delta[\text{O}_3]$ との関係は、安定化された CH_2OO の収率 y_{sCI} と、反応 R3.3 で導入された HPMA の生成収率 y_{HPMA} を用いて、

$$[\text{HPMA}]_{\text{max}} = y_{\text{HPMA}}y_{sCI}\Delta[\text{O}_3] \quad (\text{E3.25})$$

と書けるため、式 E3.25 を式 E3.24 に代入し、

$$I_{141}^{\text{max}} = S_{141}y_{\text{HPMA}}y_{sCI}\Delta[\text{O}_3] \quad (\text{E3.26})$$

と書ける。この式は、感度 S_{141} の実験ごとでの変動が無視できるとした場合、 I_{141}^{max} が $\Delta[\text{O}_3]$ に比例することを示している。そこで、2.3 節で述べた方法により、各実験におけるオゾンの消費濃度 $\Delta[\text{O}_3]$ を見積もり、これに対してその実験で得られた I_{141}^{max} をプロットした。Fig. 3.7 に、乾燥条件 (RH 0.4–0.7 %) および加湿条件 (RH 23–24 %) それぞれにおけるプロットを示す。

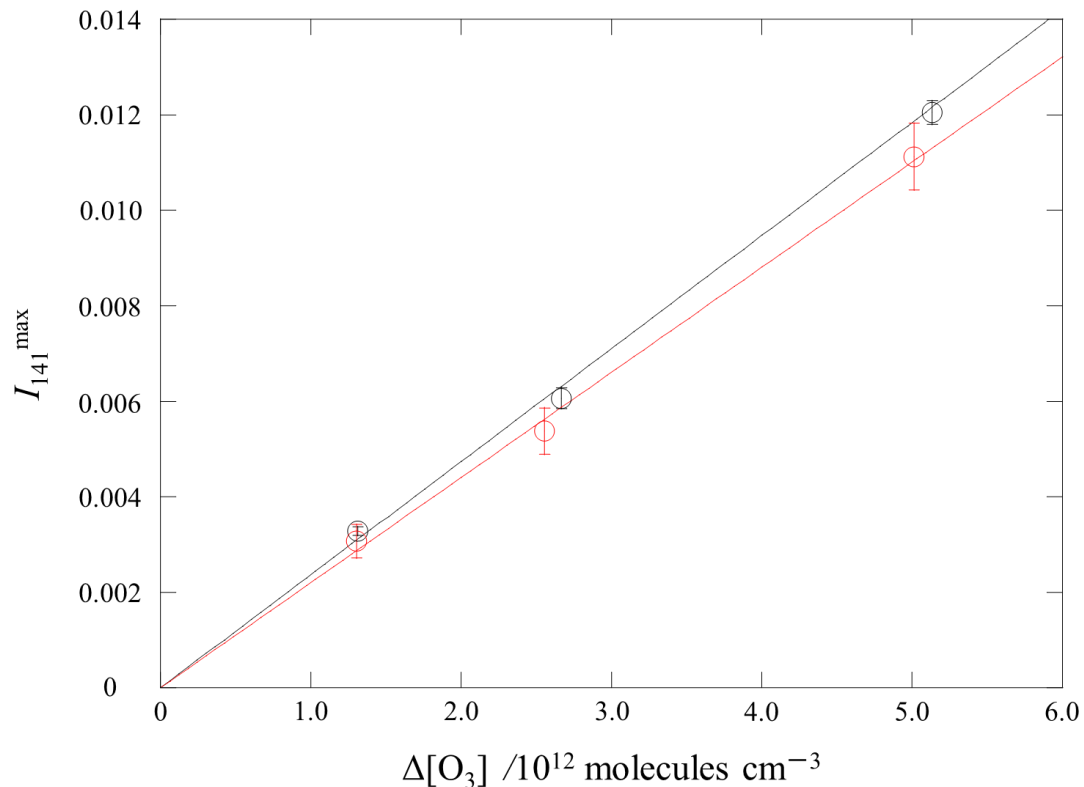


Fig. 3.7 乾燥 (RH 0.4–0.7 %、黒) および加湿 (RH 23–24 %、赤) 条件における $\Delta[\text{O}_3]$ に対する I_{141}^{max} のプロット

I_{141}^{max} は乾燥、加湿両方において、式 E3.26 から予想されるように $\Delta[\text{O}_3]$ に対して一次の相関を示している。したがって、 S_{141} 、 y_{HPMA} 、 y_{SCI} のうちいずれか 2 つの値が得られれば、Fig. 3.7 の傾きから残る 1 つの値も求める事が可能になる。

2.2.1 節で述べたように、HPMA の標準ガスは調製できなかったため、 S_{141} を直接求める事は出来なかった。しかし、CIMS で測定される酢酸の規格化信号強度 I_{95} の、オゾンの有無による変化量と、酢酸に対する CIMS の感度 S_{95} の値から、 CH_2OO との反応で消費される酢酸濃度 $\Delta[\text{CH}_3\text{COOH}]$ を求めることができ、そこから、以下の手順によって、積 $S_{141}y_{\text{HPMA}}$ の値を見積もることができる。[HPMA] と $\Delta[\text{CH}_3\text{COOH}]$ との関係は

$$[\text{HPMA}] = y_{\text{HPMA}} \Delta[\text{CH}_3\text{COOH}] \quad (\text{E3.27})$$

で表される。従って I_{141} と $\Delta[\text{CH}_3\text{COOH}]$ の関係は

$$I_{141} = S_{141} y_{\text{HPMA}} \Delta[\text{CH}_3\text{COOH}] \quad (\text{E3.28})$$

のように書ける。そこで、 I_{141} と $\Delta[\text{CH}_3\text{COOH}]$ との相関を調べた。

Fig. 3.8 にエチレン濃度 67 ppmv, RH 24% での $\Delta[\text{CH}_3\text{COOH}]$ に対する I_{141} のプロットを示す。

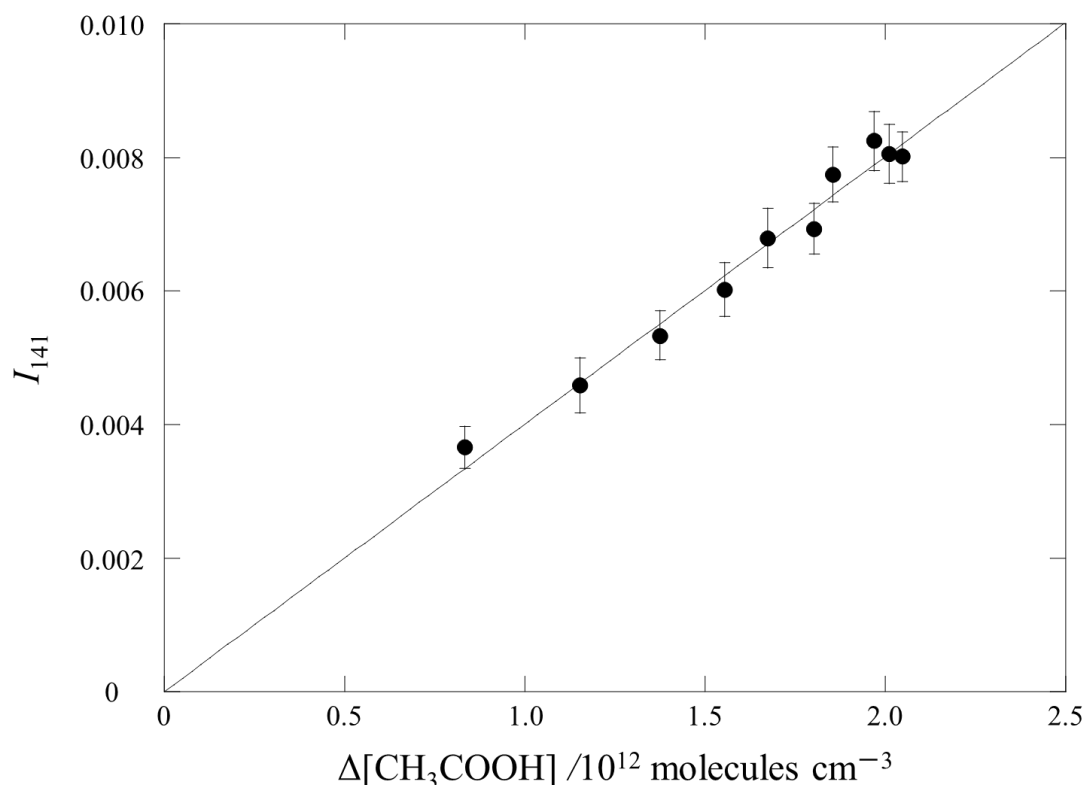


Fig. 3.8 RH 24%での $\Delta[\text{CH}_3\text{COOH}]$ に対する I_{141} のプロット

プロットから線形性が確認でき、その傾きから積 $S_{141\text{YHPMA}}$ の値が求められた。その他の条件での実験でも、同様の線形性が見られたが、低エチレン濃度条件ではデータのばらつきが大きく正確な $S_{141\text{YHPMA}}$ の見積もりができなかった。さらに、乾燥条件では $\Delta[\text{CH}_3\text{COOH}]$ の狭い領域でしか線形関係が得られなかったため、傾きから求められた $S_{141\text{YHPMA}}$ は大きな不確定性を持った。それゆえ、Fig. 3.8のプロットの傾きから得られた $S_{141\text{YHPMA}} = (4.0 \pm 1.2) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ を、RH 23–24%だけでなくRH 0.4–0.7%での y_{sCI} の見積もりに用いた。ここでは、 S_{141} の日ごとの変動や酢酸濃度の誤差を考慮し、その誤差は $\pm 30\%$ と見積もった。

式 E3.26 に基づき、Fig. 3.7 で得られた直線の傾きの値を $S_{141\text{YHPMA}}$ で除算することで、 y_{sCI} の値を乾燥条件 (RH 0.4–0.7%) で 0.59 ± 0.17 、加湿条件 (RH 23–24%) で 0.55 ± 0.16 と得た。水蒸気濃度の異なる y_{sCI} の値が誤差の範囲で一致したことは、 y_{sCI} が水蒸気濃度の影響を受けない事を示唆している。Alam ら^[22]は CO を sCI 捕捉剤とした研究により安定化 CH_2OO の収率を 0.54 ± 0.12 と報告している。また彼らの論文にまとめられているように、種々の sCI 捕捉剤を用いた彼らより以前の先行研究による y_{sCI} の値は $0.35–0.52$ の範囲であった。最近、 SO_2 と安定化 CH_2OO の反応を調べた Berndt ら^[1]および Newland ら^[9]の研究では、 y_{sCI} の値はそれぞれ 0.40 ± 0.18 および 0.37 ± 0.04 と報告されている。本研究で得られた値は彼らの報告値よりもやや高いものの、一部の先行研究の報告とは誤差の範囲で一致し

ている。ほとんどの先行研究では、大過剰の sCI 捕捉剤の存在下で、安定化 CH_2OO のほぼ全てが捕捉されたという仮定の下に収率が見積もられている。一方で、本研究では酢酸濃度無限大の条件における漸近値 I_{141}^{max} の値を求め、そこから y_{sCI} を決定している。この見積もり方法の違いが、本研究の y_{sCI} の値が報告値よりも若干高い値を示す原因となっている可能性がある。なお、Berndt ら^[3]は、sCI 収率は水蒸気濃度に依存しないと報告しており、本研究の結論と一致する。

RH 24% での $S_{141}y_{\text{HPMA}}$ の値が乾燥条件でも適用できると仮定することにより得られた sCI 収率に、RH 依存性が見られなかった。このことは S_{141} と y_{HPMA} がどちらも水蒸気濃度に対して依存しない事を示唆している。これまで、 SO_2Cl^- イオン化 CIMS による HONO ^[23] や HCOOH ^[24] の検出感度が水蒸気濃度に依存しない事が報告されている。3.2.2 節で述べたように、酢酸の濃度に対する CIMS の感度 S_{95} も湿度依存性は見られなかった。したがって、CIMS に対する HPMA の検出感度 S_{141} もまた水蒸気濃度依存性を示さないと考えることは妥当である。

一方、 y_{HPMA} が RH 依存性を示さなかったことから、 CH_2OO と酢酸との反応 R3.3 の生成物に対して知見が得られる。Neeb ら^[2]は、この反応で生成した付加反応生成物 HPMA の一部が acetic formic anhydride (AFA) に分解する事を見出した。一方で、 CH_2OO とギ酸および酢酸との反応の速度定数の絶対値を測定した Welz ら^[1]は反応生成物を同定できなかった。安定化クリーギー中間体とカルボン酸の付加反応生成物は、オリゴマーヒドロペルオキシドの生成を通じてエアロゾル生成に寄与しうするため^[25]、反応 R3.3 からの生成物の同定やその収率の決定は重要である。これまで HPMA の分解寿命についての報告はないが、Thamm ら^[26]は安定化 CH_2OO とギ酸の反応から生成する hydroperoxymethyl formate (HPMF) の単分子分解について調べ、その半減期を乾燥条件では 35 分、加湿条件（水蒸気分圧 1 mbar）では 8 分と見積もっている。HPMA 単分子分解速度も HPMF と同様の RH 依存性を示すとすると、加湿条件での HPMA の収率は乾燥条件と比較して小さくなるはずである。 y_{HPMA} に水蒸気濃度依存性が見られなかったことは、RH 24%（水蒸気分圧 7 mbar に相当）の条件でも HPMA のほとんどが分解せず、 y_{HPMA} は 1 であると結論できることを示唆している。2.2 節で述べたように、 SO_2Cl^- イオン化では AFA のような酸無水物は検出されないが、 Cl^- を試薬イオンとして用いた CIMS では、酸無水物を検出することができる。実際に、酢酸共存下でのエチレンのオゾン分解反応において、 Cl^- -CIMS により測定した質量スペクトルでは、AFA に帰属されるピークは観測されず、このことは、上述の結論と整合する。

3.4 結論

本研究ではフローチューブでエチレンのオゾン分解反応を酢酸、水蒸気存在条件下で調べた。 CH_2OO と水二量体の反応は CH_2OO と水単量体との反応よりも重要であることが見いだされ、 CH_2OO と水二量体の二分子反応速度定数 k_{dimer} を、 CH_2OO と酢酸の二分子反応速度定数 k_{C2} との相対値として実験的に求めた。本研究で求められた $k_{\text{dimer}}/k_{\text{C2}}$ の値は先行研究で報告された値と矛盾しなかった。 CH_2OO の単分子過程の速度定数 k_{uni} も k_{C2} に対する相対値として求めたが、得られた $k_{\text{uni}}/k_{\text{C2}}$ の値は先行研究に比べて非常に高く、 CH_2OO とその他の分子の二分子反応や、反応管内壁での不均一消失の寄与が k_{uni} の値に影響を及ぼしている事を示唆した。また、本研究では CH_2OO との反応による酢酸濃度の減少分から、エチレンのオゾン分解から安定化 CH_2OO が生成する収率 y_{sCl} を決定した。本研究で求められた y_{sCl} の値は少々高めの値であったが、先行研究とは誤差の範囲で一致した。さらに、本研究の結果は、 CH_2OO と酢酸の反応から生成する付加物 HPMA の収率 y_{HPMA} がほぼ 1 であることを示唆した。

本章で、 CH_2OO と酢酸との反応性が非常に高いことが確認され、さらに長鎖のカルボン酸に対する CH_2OO の反応性にも興味を持たれる。第四章では、酢酸よりも長鎖のカルボン酸として、ヘキサン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ およびオクタン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ を選び、これらに対する CH_2OO の反応性を調べた結果を述べる。

第三章 参考文献

- [1] Welz, O.; Eskola, A. J.; Sheps, L.; Rotavera, B.; Savee, J. D.; Scheer, A. M.; Osborn, D. L.; Lowe, D.; Booth, A. M.; Xiao, P.; et al. Rate coefficients of C₁ and C₂ Criegee intermediate reactions with formic and acetic acid near the collision limit: direct kinetics measurements and atmospheric implications. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 4547–4550.
- [2] Neeb, P.; Horie, O.; Moortgat, G. K. Gas-phase ozonolysis of ethene in the presence of hydroxylic compounds. *Int. J. Chem. Kinet.* **1996**, *28*, 721–730.
- [3] Berndt, T.; Voigtländer, J.; Stratmann, F.; Junninen, H.; Mauldin, R. L., III; Sipilä, M.; Kulmala, M.; Herrmann, H. Competing atmospheric reactions of CH₂OO with SO₂ and water vapour. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 19130–19136.
- [4] Taatjes, C. A.; Shallcross, D. E.; Percival, C. J. Research frontiers in the chemistry of Criegee intermediates and tropospheric ozonolysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 1704–1718.
- [5] Chao, W.; Hsieh, J. T.; Chang, C. H.; Lin, J. J.-M. Direct kinetic measurement of the reaction of the simplest Criegee intermediate with water vapor. *Science*. **2015**, *347*, 751–754.
- [6] Lewis, T. R.; Blitz, M. A.; Heard, D. E.; Seakins, P. W. Direct evidence for a substantive reaction between the Criegee intermediate, CH₂OO, and the water vapour dimer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 4859–4863.
- [7] Smith, M. C.; Chang, C.-H.; Chao, W.; Lin, L.-C.; Takahashi, K.; Boering, K. A.; Lin, J. J.-M. Strong negative temperature dependence of the simplest Criegee intermediate CH₂OO reaction with water dimer. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 2708–2713.
- [8] Scribano, Y.; Goldman, N.; Saykally, R. J.; Leforestier, C. Water dimers in the atmosphere III: equilibrium constant from a flexible potential. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5411–5419.
- [9] Newland, M. J.; Rickard, A. R.; Alam, M. S.; Vereecken, L.; Muñoz, A.; Ródenas, M.; Bloss, W. J. Kinetics of stabilised Criegee intermediates derived from alkene ozonolysis: reactions with SO₂, H₂O and decomposition under boundary layer conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 4076–4088.
- [10] Liu Y.; Liu F.; Liu S.; Dai D.; Dong W.; Yang X. A kinetic study of the CH₂OO Criegee intermediate reaction with SO₂, (H₂O)₂, CH₂I₂ and I atoms using OH laser induced fluorescence. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 20786–20794.
- [11] Sheps L.; Rotavera B.; Eskola A. J.; Osborn D. L.; Taatjes C. A.; Au K.; Shallcross D. E.; Khan M. A. H.; Percival C. J. The reaction of Criegee intermediate CH₂OO with water dimer: primary products and atmospheric impact. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 21970–21979.
- [12] Welz, O.; Savee, J. D.; Osborn, D. L.; Vasu, S. S.; Percival, C. J.; Shallcross, D. E.; Taatjes, C. A. Direct kinetic measurements of Criegee intermediate (CH₂OO) formed by reaction of CH₂I with O₂. *Science* **2012**, *335*, 204–207.

- [13] Chhantyal-Pun, R.; Davey, A.; Shallcross, D. E.; Percival, C. J.; Orr-Ewing, A. J. A Kinetic study of the CH₂OO Criegee intermediate self-reaction, reaction with SO₂ and unimolecular reaction using cavity ring-down spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 3617–3626.
- [14] Olzmann, M.; Kraka, E.; Cremer, D.; Gutbrod, R.; Andersson, S. Energetics, kinetics, and product distributions of the reactions of ozone with ethene and 2,3-dimethyl-2-butene. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9421–9429.
- [15] Berndt, T.; Kaethner, R.; Voigtländer, J.; Stratmann, F.; Pfeifle, M.; Reichle, P.; Sipilä, M.; Kulmala, M.; Olzmann, M. Kinetics of the unimolecular reaction of CH₂OO and the bimolecular reactions with the water monomer, acetaldehyde and acetone under atmospheric conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 19862–19873.
- [16] Buras, Z. J.; Elsamra, R. M. I.; Jalan, A.; Middaugh, J. E.; Green, W. H. Direct kinetic measurements of reactions between the simplest Criegee intermediate CH₂OO and alkenes. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 1997–2006.
- [17] Vereecken, L.; Harder, H.; Novelli, A. The Reactions of Criegee Intermediates with Alkenes, Ozone, and Carbonyl Oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4039–4049.
- [18] Neeb, P.; Horie, O.; Moortgat, G. K. The ethene-ozone reaction in the gas phase. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6778–6785.
- [19] Buras, Z. J.; Elsamra, R. M. I.; Green, W. H. Direct determination of the simplest Criegee intermediate (CH₂OO) self reaction rate. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2224–2228.
- [20] Su, Y. T.; Lin, H. Y.; Putikam, R.; Matsui, H.; Lin, M. C.; Lee, Y. P. Extremely rapid self-reaction of the simplest Criegee intermediate CH₂OO and its implications in atmospheric chemistry. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 477–483.
- [21] Ting, W. L.; Chang, C. H.; Lee, Y. F.; Matsui, H.; Lee, Y. P.; Lin, J. J. M. Detailed mechanism of the CH₂I + O₂ reaction: Yield and self-reaction of the simplest Criegee intermediate CH₂OO. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 104308.
- [22] Alam, M. S.; Camredon, M.; Rickard, A. R.; Carr, T.; Wyche, K. P.; Hornsby, K. E.; Monks, P. S.; Bloss, W. J. Total radical yields from tropospheric ethene ozonolysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 11002–11015.
- [23] Hirokawa, J.; Kato, T.; Mafuné, F. In situ measurements of atmospheric nitrous acid by chemical ionization mass spectrometry using chloride ion transfer reactions. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 8380–8386.
- [24] Sakamoto, Y.; Yajima, R.; Inomata, S.; Hirokawa, J. Water vapour effects on secondary organic aerosol formation in isoprene ozonolysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 3165–3175.
- [25] Sakamoto Y.; Inomata S.; Hirokawa J. Oligomerization reaction of the Criegee intermediate leads to secondary organic aerosol formation in ethylene ozonolysis. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 12912–12921.

[26] Thamm, J.; Wolff, S.; Turner, W. V.; Gäb, S.; Thomas, W.; Zabel, F.; Fink, E. H.; Becker, K. H. Proof of the formation of hydroperoxymethyl formate in the ozonolysis of ethene: synthesis and FT-IR spectra of the authentic compound. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 258, 155–158.

第四章

CH₂OO と C₆, C₈—カルボン酸

および水蒸気との反応

4.1 緒言

第三章では、エチレンのオゾン分解から生成する CH_2OO が、大気圧条件下で酢酸および水二量体と高い反応性を有することを示した。酢酸に対する CH_2OO の高い反応性は、Welz ら¹⁴⁾の直接反応速度定数により報告されている。一方で、一般にモノカルボン酸ではそのアルキル炭素数の増加に応じて揮発性が低下する傾向にあるため、 CH_2OO とより大きなカルボン酸との反応生成物の揮発性も同様に低下することが予想される。このことは、 CH_2OO とより長鎖のアルキル基を持つカルボン酸との反応生成物が、 CH_2OO と酢酸の付加生成物である hydroperoxymethyl acetate (HPMA) に比べ、二次有機エアロゾル (SOA) の成長に寄与する、あるいは大気中の新粒子生成において核として働く可能性が高くなる事を意味する。Welz ら¹⁴⁾は、 CH_2OO とカルボン酸との付加生成物の蒸気圧を見積もり、そこから炭素数が 8 以上のカルボン酸と CH_2OO との付加生成物が、気体-粒子分配を通して粒子相に取り込まれ、SOA の成長に寄与する可能性を示唆している。しかし、ギ酸、酢酸以外のカルボン酸に対する CH_2OO の反応性や反応生成物に関する報告はこれまでにない。本研究では、化学イオン化質量分析計 (CIMS) を用いてエチレンのオゾン分解からの CH_2OO とより大きなカルボン酸の反応速度定数を測定することを目的とした実験を行った。反応相手となるカルボン酸として、ヘキサン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ およびオクタン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ の 2 種類の直鎖カルボン酸を選択した。これらのカルボン酸は、酢酸と比較して蒸気圧が低く、Welz ら¹⁴⁾によって、付加反応生成物が SOA に寄与すると予想されているカルボン酸の炭素数に近い一方で、本研究で用いたフローチューブの反応時間 (約 30 s) では生成物が気相中に存在し、CIMS で検出可能であることが期待される。本章では、この CH_2OO とヘキサン酸、オクタン酸との反応性を調べた実験で得られた結果について述べる。

実験では CH_2OO と酢酸の反応実験と同様、フローチューブを用いて、カルボン酸と水蒸気の存在下で、エチレンのオゾン分解から生成した CH_2OO とカルボン酸の反応生成物を調べた。反応によるカルボン酸濃度および反応生成物の濃度の変化を CIMS により測定した。また、反応生成物として CH_2OO とカルボン酸との付加物だけでなく、そこから脱水することで生成する酸無水物の生成を調べるため、 Cl^- を試薬イオンとした CIMS 測定も行った。本研究で CH_2OO とこれらのカルボン酸との反応を調べることで、粒子成長や新粒子生成の段階に寄与するような反応生成物を分析できることが期待される。

4.2 実験方法

4.2.1 反応実験系と実験方法

Fig. 4.1 にエチレンのオゾン分解からの CH_2OO とヘキサン酸およびオクタン酸の気相反応実験系を示す。

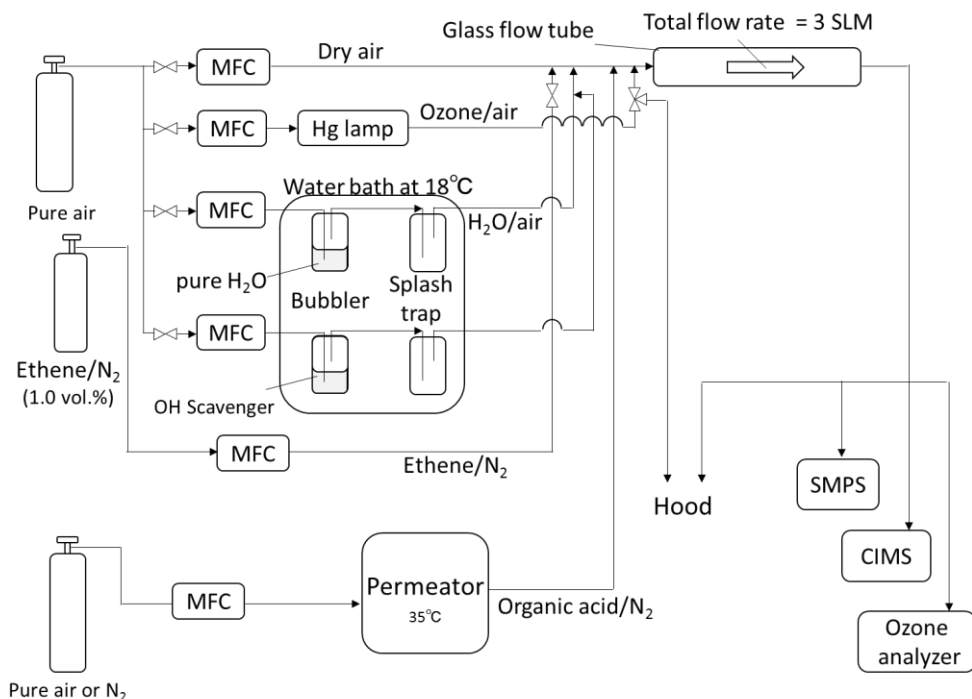


Fig. 4.1 エチレンのオゾン分解からの CH_2OO とヘキサン酸およびオクタン酸の気相反応実験系の概略図

実験で用いたフローチューブ、気体導入方法、 $[\text{O}_3]$ の測定および CIMS を用いた測定方法は酢酸系の実験と同様である。ただし、反応実験でのエチレンの初期濃度は 33 ppmv で一定とし、一部の実験では OH ラジカル捕捉剤を添加するためのバブラーを使用した。OH ラジカル捕捉剤用バブラーは純水用バブラーと同じ恒温槽内で、その温度を 18 °C で一定に保った。OH ラジカル捕捉剤としては、不飽和炭化水素のオゾン分解反応を調べた先行研究^{2, 3)}で用いられ、OH ラジカルとの反応経路についても報告例があるシクロヘキサンを主に用いた。しかし、シクロヘキサンと OH との反応で生成するヒドロペルオキシド (c-hex-OOH) は分子量 116 であり、ヘキサン酸と同じであるため、質量スペクトル上、区別ができない。そこで、ヘキサン酸の実験では、*n*-ヘキサン (分子量 118) を OH 捕捉剤として用いた実験も行った。フローチューブ内でのシクロヘキサン、*n*-ヘキサンの濃度は、これらの 18°C での飽和蒸気圧から、それぞれ 310 ppmv, 490 ppmv と見積もられた。捕捉剤による OH ラジカルの捕捉割合は、シクロヘキサンの場合で 88%、*n*-ヘキサンの場合で 90%であった。後述するように、酢酸の実験の場合のように、フローチューブに導入するヘキサン酸、オクタン酸の濃度を連続的に変えることが困難であったため、カルボン酸の濃度は一定に保ち、水蒸気濃

度を変化させて実験を行った。水蒸気濃度はキャリア気体と水蒸気ラインの流量比を変更することで変え、その濃度は CIMS で決定した。濃度の決定には、2.2.2 節で記述した校正法に基づき得られた感度を用いた。

4.2.2 カルボン酸の導入方法

ヘキサン酸、オクタン酸の蒸気圧は酢酸と比較して非常に低いため、 CH_2OO と酢酸の反応実験で調製したようなカルボン酸/ N_2 混合気体のボトルを調製することができなかった。そこで、2.2.3 節で述べたパーミエータを用いて、既知濃度のカルボン酸を発生させた。35 °C に設定したパーミエータへ液体のカルボン酸を充填したサンプル管を仕込み、そこに N_2 を希釈ガスとして流通させた。 N_2 の導入にはマスフローコントローラーを用い、その流量を 50 STP (standard temperature and pressure) $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ で一定に制御した。パーミエータ出口から出た一定濃度のカルボン酸/ N_2 キャリア気体に合流させることで、フローチューブへカルボン酸を導入した。

2.2.3 節で述べたように、ヘキサン酸の導入には、液体試料を充填したサンプル管を 1 本用いた。その拡散速度は、重量の時間変化から約 $1.8 \mu\text{g min}^{-1}$ と求められ、そこから、フローチューブ内でのヘキサン酸濃度は、約 0.12 ppmv ($2.9 \times 10^{12} \text{ molecules cm}^{-3}$) と見積もられた。オクタン酸では、サンプル管を 2 本用いた。1 本のサンプル管からの拡散速度は約 $0.24 \mu\text{g min}^{-1}$ で、これを 2 本用いたときのフローチューブ内でのオクタン酸濃度は、0.024 ppmv ($6.0 \times 10^{11} \text{ molecules cm}^{-3}$) と見積もられた。

4.2.3 カルボン酸検出感度

反応実験では、実験日ごとに、パーミエータからのカルボン酸/N₂混合気体を用いてカルボン酸に対する CIMS の感度を決定した。感度決定は、CH₂OO が存在しない条件かつ水蒸気および OH ラジカル捕捉剤が添加された条件で行った。SO₂Cl⁻イオン化 CIMS 測定では、カルボン酸に由来するイオン（ヘキサン酸で m/z 151、オクタン酸で m/z 179）と m/z 101 の試薬イオンの信号強度を測定し、そこから規格化信号強度 I_{151} 、 I_{179} を求めた。これをフローチューブ内のヘキサン酸およびオクタン酸の濃度で除算し、カルボン酸の検出感度を決定した。Fig. 4.2 に SO₂Cl⁻イオン化 CIMS 測定でのヘキサン酸の検出感度 S_{151} (Fig. 4.2a)と、オクタン酸の検出感度 S_{179} (Fig. 4.2b)を、水蒸気濃度[H₂O]に対してプロットした図を示す。

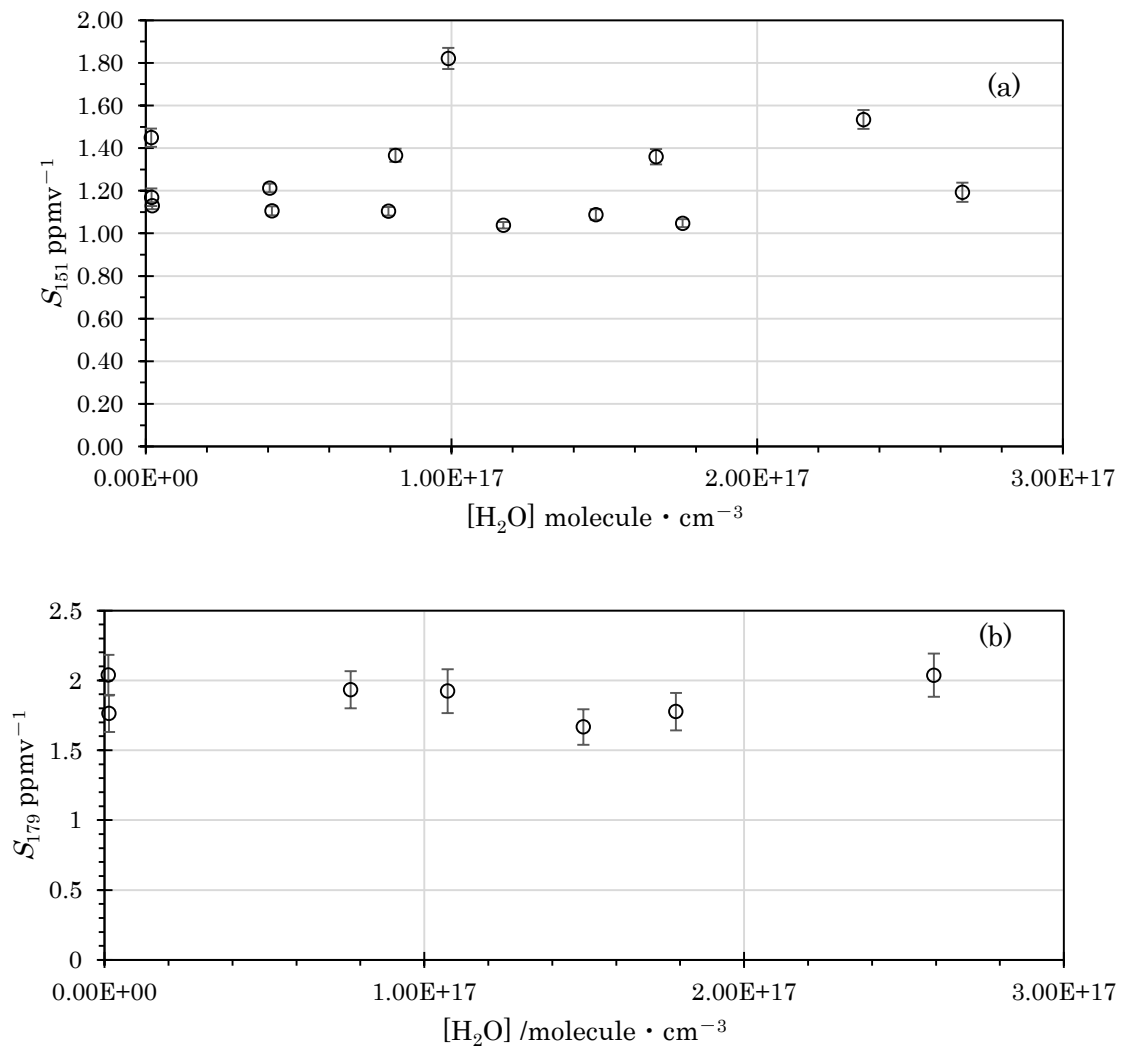


Fig. 4.2 SO₂Cl⁻イオン化 CIMS 測定でのカルボン酸の検出感度と水蒸気濃度の関係。縦軸は $S_{m/z}$ ppmv⁻¹ で、(a)はヘキサン酸に対する感度 S_{151} 、(b)はオクタン酸の感度 S_{179} である。

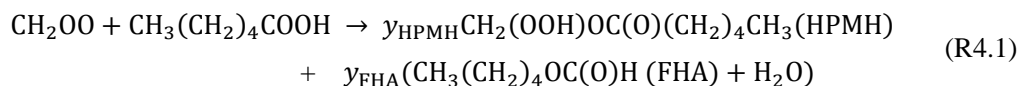
検出感度は実験ごとに差異がみられるが、概ね一定の値を示し、水蒸気濃度に対する依存性は見られなかった。実験は水蒸気濃度を変化させて行ったが、CIMS 信号強度からのカルボン酸の濃度の見積もりに対して、水蒸気は影響を及ぼさないと結論できる。Cl⁻イオン化では、2.2.4 節で述べたように、*m/z* 71 の ClHCl⁻を規格化のための基準イオンとして選んだ。SO₂Cl⁻イオン化の場合と同様に、パーミエータからの混合気体を標準気体として用い、カルボン酸に対する校正を行った。

4.2.4 CH₂OO + 有機酸の反応速度定数解析式

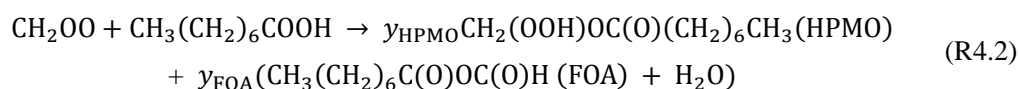
CH₂OO とヘキサン酸、オクタン酸との反応を調べた実験は、第三章で述べた CH₂OO と酢酸との反応を調べた実験と基本的には同じであるので、解析のもととなる式も共通である。しかし、実験的な理由、およびより本質的な理由から、酢酸の場合と若干異なる解析方法を用いた。

まず、上述したように、ヘキサン酸、オクタン酸の導入には、酢酸のような希釈ボトルを用いることができず、パーミエータから発生させたカルボン酸を用いた。パーミエータでは、フローチューブに導入するカルボン酸の濃度を連続的に変化することが難しく、それゆえ、カルボン酸の濃度は一定に保ち、水蒸気濃度を変えて、生成物の濃度（それに対応するイオンの信号強度）の変化を調べた。そのため、解析式もそれに応じて変形する必要が生じた。

またより本質的な問題として、生成物の収率の影響が挙げられる。CH₂OO と酢酸の反応系では、付加生成物である hydroperoxymethyl acetate (HPMA) の収率 y_{HPMA} は一定であると仮定して解析を行った。この場合は、 y_{HPMA} が解析式中でキャンセルされるため、相対反応速度定数の決定に影響しなかった。しかも、第三章で述べたように、実験結果から、 y_{HPMA} が湿度によらずほぼ 1 であることが示唆され、解析に対する収率の影響は無視できると最終的に結論された。しかし、ヘキサン酸、オクタン酸と CH₂OO との反応系では、あとで詳しく述べるように、付加生成物に加えて、付加生成物から水が 1 分子脱離した酸無水物の生成が観測された。したがって、CH₂OO とヘキサン酸の反応の総括反応式は次のように書き表される。



ただし、 y_{HPMH} は付加生成物である hydroperoxymethyl hexanoate (HPMH) の収率、 y_{FHA} は酸無水物である formic hexanoic anhydride (FHA) の収率を表す。同様に、CH₂OO とオクタン酸の反応に対する総括反応式は次のように書かれる。



ただし、 y_{HPMO} は付加生成物である hydroperoxymethyl octanoate (HPMO) の収率、 y_{FOA} は酸無水物である formic octanoic anhydride (FOA) の収率を表す。さらに実験から、付加生成物と無水物との相対的な割合が、乾燥条件と加湿条件で異なることが見出された。このことから、生成物の濃度を基にして解析する場合は、酸無水物の濃度も考慮に入れる必要が生じた。そこで生成物ではなく、反応 R4.1 あるいは R4.2 で消失するカルボン酸濃度の減少量をもとに解析することとした。

第三章の式 E3.10 から出発して、式変形を行った。CH₂OO と一般の有機酸 (Org.acid) との反応の二分子反応速度定数 k_{Cn} 、反応で生成する付加生成物の濃度を [adduct]、その生成収率 y_{adduct} とすると、第三章の式 E3.10 と同様の式として、[adduct] に対して、

$$[\text{adduct}] = \frac{y_{\text{adduct}} k_{Cn} [\text{Org. acid}]}{k_{Cn} [\text{Org. acid}] + k_{\text{monomer}} [\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{dimer}} [(\text{H}_2\text{O})_2] + k_{\text{uni}}} y_{\text{sCl}} \Delta[\text{O}_3] \quad (\text{E4.1})$$

が得られる。第三章で述べたように、 CH_2OO と水分子（単量体）との反応は非常に遅く、いまの条件では、右辺の分母にある $k_{\text{monomer}} [\text{H}_2\text{O}]$ の項を無視することができる。これを考慮に入れた上で、式 E4.1 の逆数を取り、変形すると

$$\frac{y_{\text{adduct}} y_{\text{sCl}} \Delta[\text{O}_3]}{[\text{adduct}]} = 1 + \frac{k_{\text{monomer}} [\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{dimer}} [(\text{H}_2\text{O})_2] + k_{\text{uni}}}{k_{Cn} [\text{Org. acid}]} \quad (\text{E4.2})$$

と書ける。反応によるカルボン酸濃度の減少量 $\Delta[\text{Org. acid}]$ と $[\text{adduct}]$ の間には、

$$y_{\text{adduct}} = \frac{[\text{adduct}]}{\Delta[\text{Org. acid}]} \quad (\text{E4.3})$$

の関係があるので、これを式 E4.2 に代入して

$$\frac{y_{\text{adduct}} y_{\text{sCl}} \Delta[\text{O}_3]}{y_{\text{adduct}} \Delta[\text{Org. acid}]} = 1 + \frac{k_{\text{dimer}} [(\text{H}_2\text{O})_2] + k_{\text{uni}}}{k_{Cn} [\text{Org. acid}]} \quad (\text{E4.4})$$

となる。式 E4.4 の左辺の y_{adduct} がキャンセルされ、最終的に次式が得られる。

$$\frac{1}{\Delta[\text{Org. acid}]} = \frac{k_{\text{dimer}}}{k_{Cn} [\text{Org. acid}] y_{\text{sCl}} \Delta[\text{O}_3]} [(\text{H}_2\text{O})_2] + \frac{k_{Cn} [\text{Org. acid}] + k_{\text{uni}}}{k_{Cn} [\text{Org. acid}] y_{\text{sCl}} \Delta[\text{O}_3]} \quad (\text{E4.5})$$

式 E4.5 は水の二量体の濃度 $[(\text{H}_2\text{O})_2]$ に対してカルボン酸濃度の消費量の逆数 $\Delta[\text{Org. acid}]^{-1}$ が一次で相関し、 $[(\text{H}_2\text{O})_2] - \Delta[\text{Org. acid}]^{-1}$ のプロットの傾きを用いて、 CH_2OO とカルボン酸の二分子反応速度定数 k_{Cn} が以下の式で表されることを示している。

$$k_{Cn} = \frac{k_{\text{dimer}}}{\text{傾き} \times [\text{Org. acid}] y_{\text{sCl}} \Delta[\text{O}_3]} \quad (\text{E4.6})$$

第三章で述べた結果や先行研究で報告されている k_{dimer} および y_{sCl} 、実験で導入したカルボン酸濃度 $[\text{Org. acid}]$ 、および実測された $\Delta[\text{O}_3]$ の値を用いれば、傾きの値から k_{Cn} を求めることができる。

式 E4.5 からわかるように、プロットの傾きは付加生成物の収率 y_{adduct} に依存しない。式 E4.5 のカルボン酸 (Org. acid) をヘキサン酸 (C6 acid) あるいはオクタン酸 (C8 acid) とすると、 $[(\text{H}_2\text{O})_2] - \Delta[\text{C6 acid}]^{-1}$ および $[(\text{H}_2\text{O})_2] - \Delta[\text{C8 acid}]^{-1}$ プロットの回帰直線の傾きから、 CH_2OO とヘキサン酸との反応速度定数 k_{C6} と、オクタン酸との反応速度定数 k_{C8} を決定することができる。後述するように解析では、 y_{sCl} と、 k_{dimer} に対して、本研究の第三章で述べた CH_2OO と酢酸の反応実験から決定された値を用いた。カルボン酸濃度の消費量 $\Delta[\text{Org. acid}]$ は、カルボン酸に由来する CIMS 規格化信号強度の CH_2OO の有無による差 ΔI_{151} , ΔI_{179} を CIMS のカルボン酸検出感度 S_{151} , S_{179} でそれぞれ除算することで求めた。

4.3 結果と考察

4.3.1 反応速度定数 k_{C6} , k_{C8} の決定

Fig. 4.3 に、ヘキサン酸濃度の減少量の逆数 $1/\Delta[\text{C6 acid}]$ を、水二量体濃度 $[(\text{H}_2\text{O})_2]$ に対してプロットした図を示す。

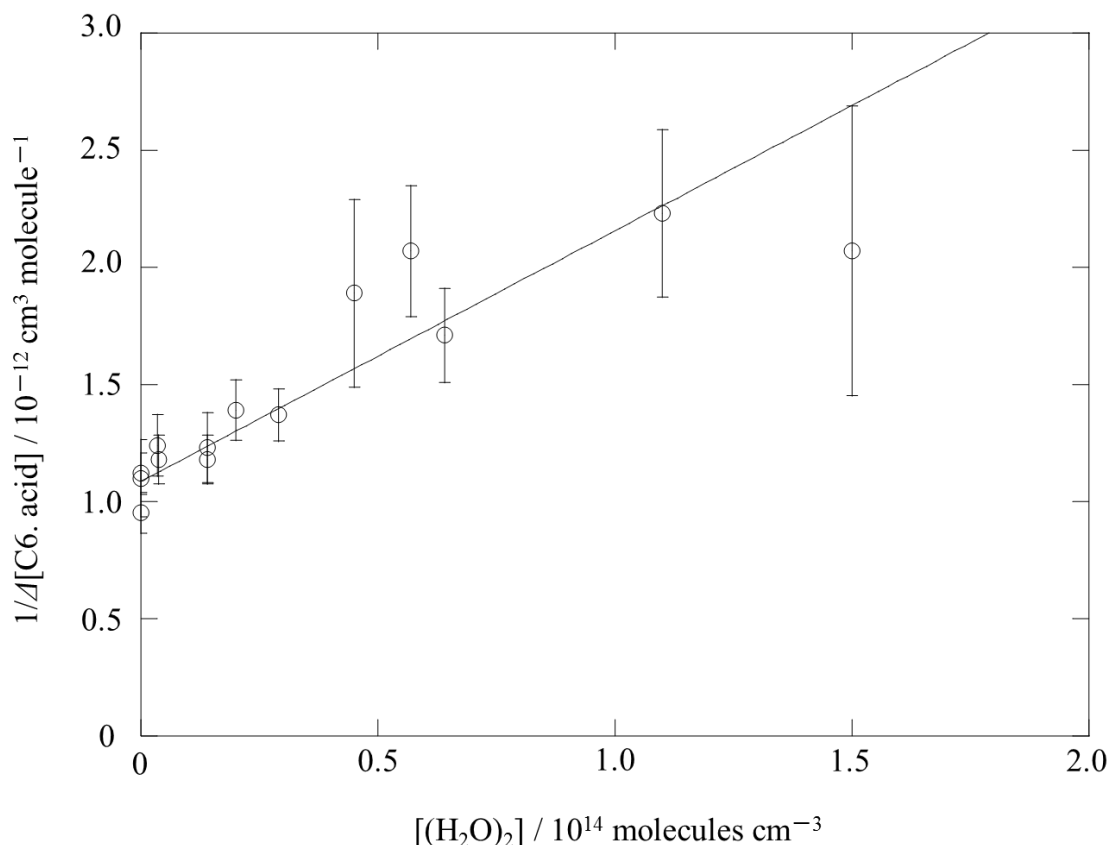


Fig. 4.3 水二量体の濃度 $[(\text{H}_2\text{O})_2]$ に対するヘキサン酸濃度の減少量の逆数 $1/\Delta[\text{C6 acid}]$ のプロット

データにばらつきが見られるものの、プロットは $1/\Delta[\text{C6 acid}]$ と $[(\text{H}_2\text{O})_2]$ の間に線形関係があることを示している。このプロットに対して、最小二乗法による回帰直線を求めた。最小二乗法においては、各測定点の誤差 (2σ) に対して重み付けを行った。回帰直線の傾きの値は $(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-26} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2}$ と求められた。また、実験での典型的なヘキサン酸濃度は $[\text{C6 acid}] = (3.0 \pm 0.01) \times 10^{12} \text{ molecules cm}^{-3}$ 、オゾン反応量は $\Delta[\text{O}_3] = (2.49 \pm 0.01) \times 10^{12} \text{ molecules cm}^{-3}$ と求められた。これら $[\text{C6 acid}]$ と $\Delta[\text{O}_3]$ の値と、第三章で求められた sCI の収率 $y_{\text{sCI}} = 0.55 \pm 0.16$ 、および CH_2OO と水二量体 $[(\text{H}_2\text{O})_2]$ の反応速度定数 $k_{\text{dimer}} = (8.2 \pm 0.8) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の値を用いて、式 E4.6 から CH_2OO とヘキサン酸の反応速度定数は、 $k_{C6} = (1.9 \pm 0.7) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と得られた。

Welz ら^[1]は、 CH_2OO とギ酸の反応速度定数 k_{C1} の値を $k_{\text{C1}} = (1.1 \pm 0.1) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、酢酸との反応速度定数 k_{C2} の値を $k_{\text{C2}} = (1.3 \pm 0.1) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と報告している。本研究で得られた k_{C6} の値は、先行研究^[1]で報告された比較的小さなカルボン酸であるギ酸や酢酸との反応速度定数の約 2 倍の値を示している。先行研究の報告と本結果から、 CH_2OO とカルボン酸の反応速度定数には、カルボン酸のアルキル炭素数に対する依存性がある事が示唆された。

また、Fig. 4.3 のプロットは、OH ラジカル捕捉剤を添加した実験と添加しない実験の両方の結果を含んでいる。OH ラジカル捕捉剤の有無で結果を分けて別々にプロットしたところ、OH ラジカル捕捉剤を添加しなかった場合のプロットの傾きは $(9.1 \pm 2.8) \times 10^{-27} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2}$ であるのに対し、OH ラジカル捕捉剤を添加した場合のプロットの傾きは $(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-26} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2}$ であった。OH ラジカルの有無による傾きの値は誤差の範囲内で一致した。このことは、酢酸系の実験で見出された、カルボン酸との反応速度定数測定に対して OH ラジカルが影響を及ぼさない事を実証している。

Fig. 4.4 に、オクタン酸の減少量の逆数 $1/\Delta[\text{C8 acid}]$ を、水二量体濃度 $[(\text{H}_2\text{O})_2]$ に対してプロットした図を示す。

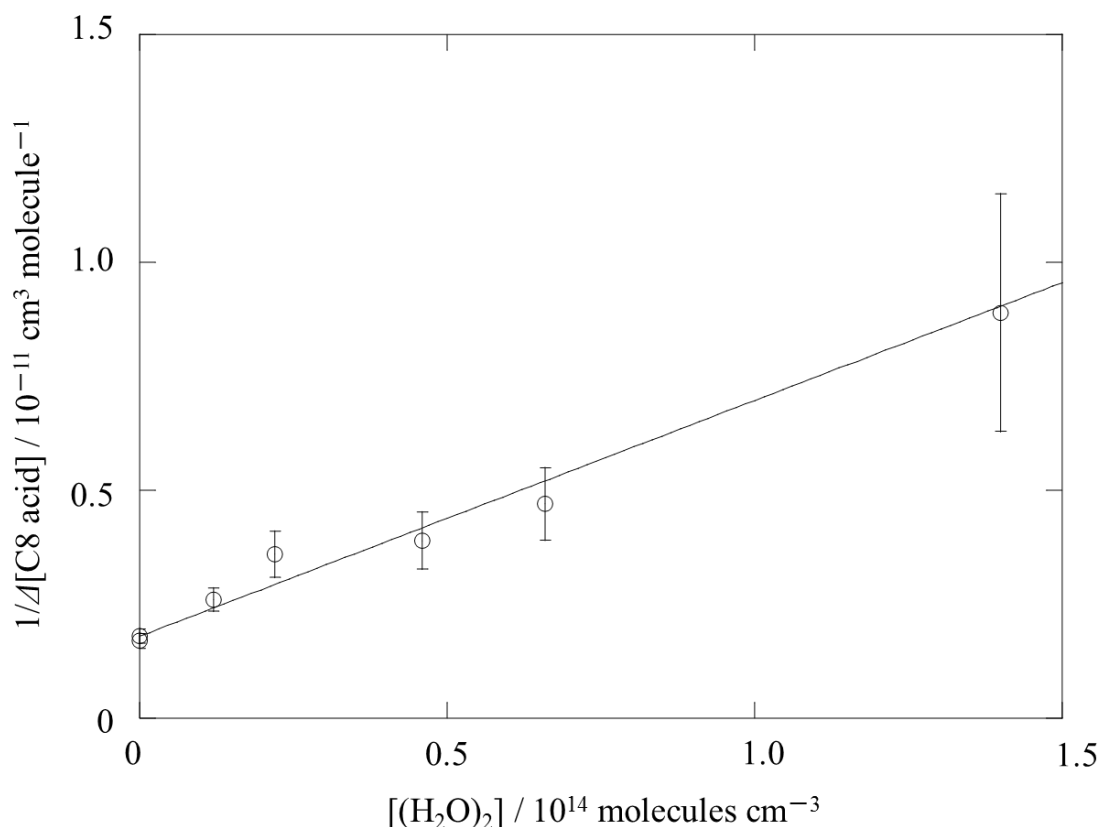


Fig. 4.4 水二量体の濃度 $[(\text{H}_2\text{O})_2]$ に対するオクタン酸の減少量の逆数 $1/\Delta[\text{C8 acid}]$ のプロット

ヘキサン酸の場合と同様、Fig. 4.4 のプロットは $1/\Delta[\text{C8 acid}]$ と $[(\text{H}_2\text{O})_2]$ の間に線形関係があることを示している。この場合も、各測定点の誤差 (2σ) で重み付けをした最小二乗法により、回帰直線の傾きの値は $(5.2 \pm 0.8) \times 10^{-26} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2}$ と得られた。また、実験での典型的なオクタン酸濃度と消費オゾン濃度 $\Delta[\text{O}_3]$ はそれぞれ $[\text{C8 acid}] = (6.0 \pm 0.1) \times 10^{11} \text{ molecules cm}^{-3}$, $\Delta[\text{O}_3] = (2.49 \pm 0.01) \times 10^{12} \text{ molecules cm}^{-3}$ と求められた。sCI の収率 y_{sCI} と CH_2OO と水二量体 $[(\text{H}_2\text{O})_2]$ との反応速度定数 k_{dimer} の値として、それぞれ $y_{\text{sCI}} = 0.55 \pm 0.16$, $k_{\text{dimer}} = (8.2 \pm 0.8) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を用い、式 E4.6 に基づいて CH_2OO とオクタン酸の二分子反応速度定数は $k_{\text{C8}} = (1.9 \pm 0.7) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と求められた。この値は、ギ酸 (k_{C1})、酢酸 (k_{C2}) の場合よりも高く、ヘキサン酸の場合 (k_{C6}) と同程度の反応速度定数である。

4.3.2 カルボン酸付加生成物の割合 y_{adduct} について

4.2.4 節で述べたように、 CH_2OO とヘキサン酸、オクタン酸との反応では、付加生成物だけでなく、そこから水分子が脱離した酸無水物の生成が見られた。これは、2.2.1 節で示した Cl^- イオン化質量スペクトルの図 (Fig. 2.4) に示したとおりである。これらを Fig. 4.5 に再掲する。

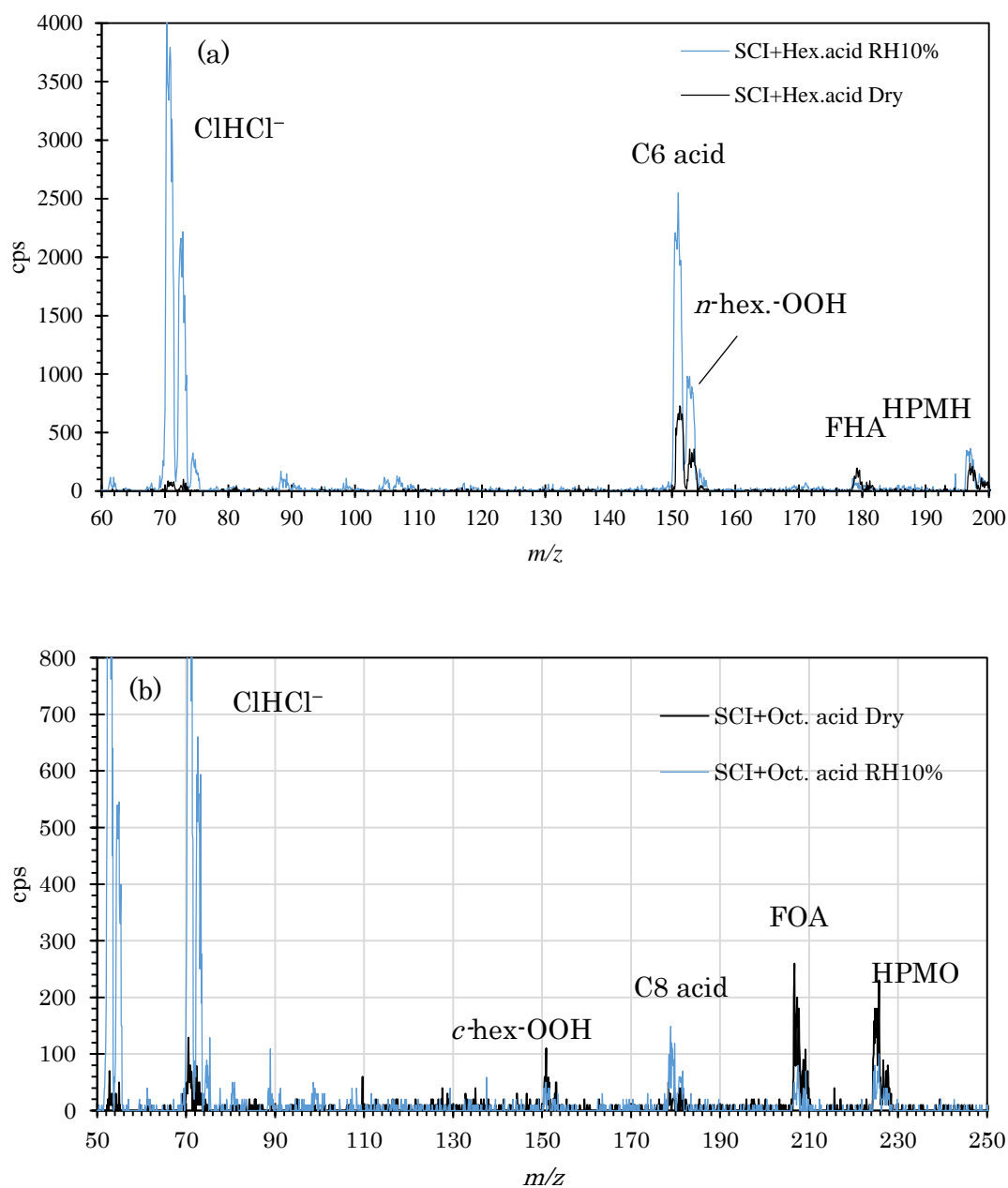


Fig. 4.5 乾燥条件と RH 10% で、カルボン酸共存下、エチレンのオゾン分解反応で得られた典型的な Cl^- - Cl 質量スペクトル。(a)がヘキサン酸、(b)がオクタン酸共存下での質量スペクトルを示す。

水蒸気濃度を変えて、これらの生成物に帰属されるピークのイオン信号強度を調べたところ、乾燥条件と加湿条件で、付加生成物と酸無水物との相対的な割合が異なることが見出された。いま、 CH_2OO とカルボン酸の反応からは、付加生成物と酸無水物のみが生成すると仮定すると（すなわち $y_{\text{adduct}} + y_{\text{anhydride}} = 1$ ）、 Cl^- イオン化 CIMS で測定された付加生成物の濃度[adduct]と酸無水物の濃度[anhydride]を用いて、 y_{adduct} は以下の式で表される。

$$y_{\text{adduct}} = \frac{[\text{adduct}]}{[\text{adduct}] + [\text{anhydride}]} \quad (\text{E4.7})$$

このようにして得られた y_{adduct} を水蒸気濃度に対してプロットした図を、Fig. 4.6 に示す。

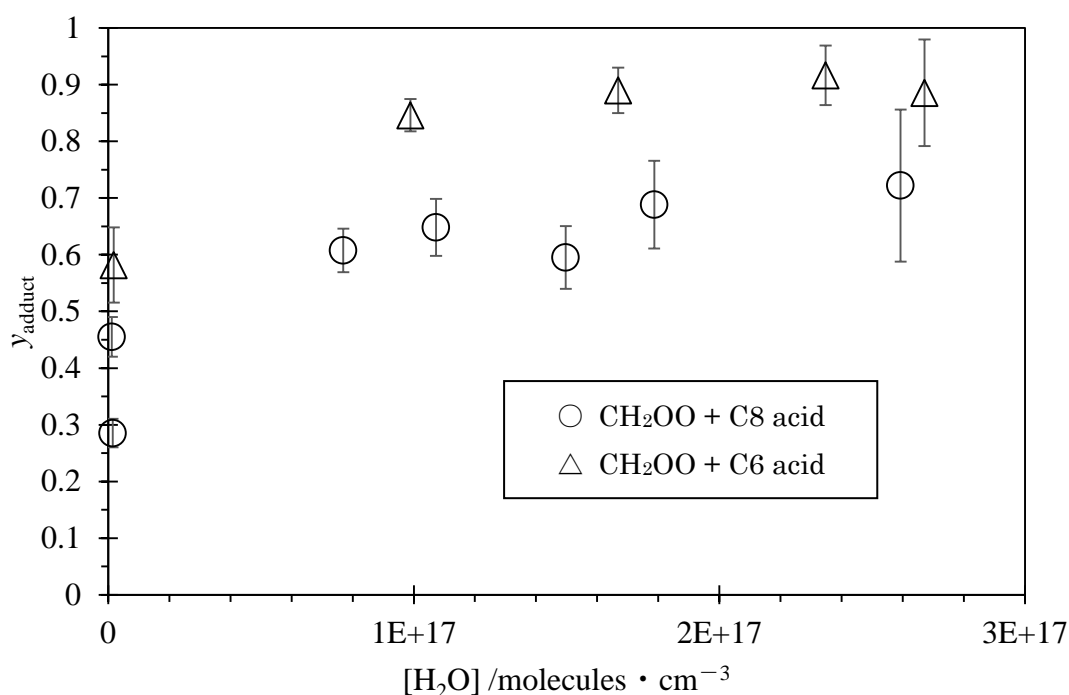


Fig. 4.6 付加生成物の収率 y_{adduct} の水蒸気濃度依存性 (○: CH_2OO + オクタン酸反応系, △: CH_2OO + ヘキサン酸反応系)

Fig. 4.6 から、 CH_2OO とオクタン酸との付加生成物 hydroperoxymethyl octanoate (HPMO) の収率 y_{HPMO} は、RH 約 0% で約 0.3 ~ 0.5 の値であるのに対し、RH 約 10% ($[\text{H}_2\text{O}] \sim 8.0 \times 10^{16} \text{ molecules cm}^{-3}$) で、約 0.6 に増加していることが分かる。しかし、RH 約 10% から 40% の間で y_{HPMO} は明確な変化を示さず、大体 0.6 ~ 0.7 の値となった。一方、 CH_2OO とヘキサン酸との付加生成物 hydroperoxymethyl hexanoate (HPMH) の収率 y_{HPMH} のデータは、 y_{HPMO} と同様の挙動、すなわち収率は乾燥条件 ($y_{\text{HPMH}} \sim 0.6$) よりも加湿条件 ($y_{\text{HPMH}} \sim 0.9$) で高くなった。これらの結果は、水蒸気の添加により、乾燥条件に比べて酸無水物の生成が抑制され、付加生成物の割合が相対的に増加するが、RH 10%を超えると、付加生成物の割合は水蒸気濃度に強くは依存しないことを示唆している。また、ある RH での y_{HPMH} と y_{HPMO} を

比較すると、 y_{HPMH} の方が y_{HPMO} よりも約0.2だけ高い傾向にあることがわかる。第三章での考察では、 CH_2OO と酢酸との反応では、酸無水物はほとんど生成せず、付加生成物である hydroperoxymethyl acetate (HPMA) の収率がほぼ1であると結論した。ここから、付加生成物の収率は、 CH_2OO と反応するカルボン酸が長鎖となるほど、低くなる可能性が示唆された。

4.3.3 HMHP の生成と水蒸気濃度の関係

CH_2OO と H_2O 、 $(\text{H}_2\text{O})_2$ の反応では、付加生成物である hydroxymethyl hydroperoxide (HMHP) が生成し、さらにその一部が脱水してギ酸 HCOOH を生成することが報告されている^[4, 5]。また、 CH_2OO と $(\text{H}_2\text{O})_2$ の反応では、 HCOOH が直接生成する可能性も示唆されている^[6]。CIイオン化CIMSではHMHPと HCOOH がどちらも検出されるため、カルボン酸を添加せず、水蒸気濃度を変化させて、これら CH_2OO と水との生成物の濃度の水蒸気濃度依存性を調べた。Fig. 4.7に水蒸気濃度 $[\text{H}_2\text{O}]$ に対する $[\text{HMHP}]$ と $[\text{HCOOH}]$ の依存性を示す。

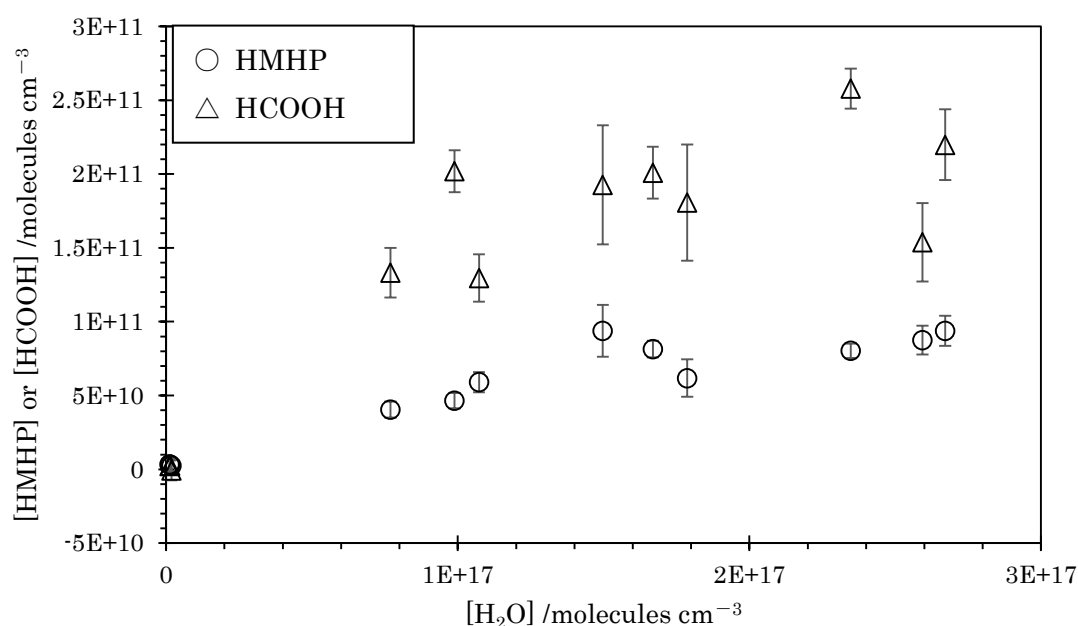


Fig. 4.7 水蒸気濃度 $[\text{H}_2\text{O}]$ に対する $[\text{HMHP}]$, $[\text{HCOOH}]$ の相関

$[\text{HMHP}]$, $[\text{HCOOH}]$ はともに乾燥条件($[\text{H}_2\text{O}] \approx 0$)ではほとんど生成していないことが分かる。そして水蒸気濃度の増加と共に、どちらの濃度とも増加する挙動を示している。このことは、反応系内の HCOOH の主な供給源が CH_2OO と水（二量体を含む）との反応によるものであることを示している。また、 $[\text{HMHP}]$ は $[\text{HCOOH}]$ に対して約2~3倍の濃度で検出された。そこで、4.3.2節で定義した y_{adduct} と同様に、 CH_2OO と水との反応から生成したHMHPの収率 y_{HMHP} を次式により求め、その水蒸気濃度依存性を調べた。

$$y_{\text{HMHP}} = \frac{[\text{HMHP}]}{[\text{HMHP}] + [\text{HCOOH}]} \quad (\text{E4.8})$$

Fig. 4.8 に、Cl⁻イオン化 CIMS の信号強度から式 E4.8 により求められた y_{HMHP} の水蒸気濃度 $[\text{H}_2\text{O}]$ に対する依存性を示す。

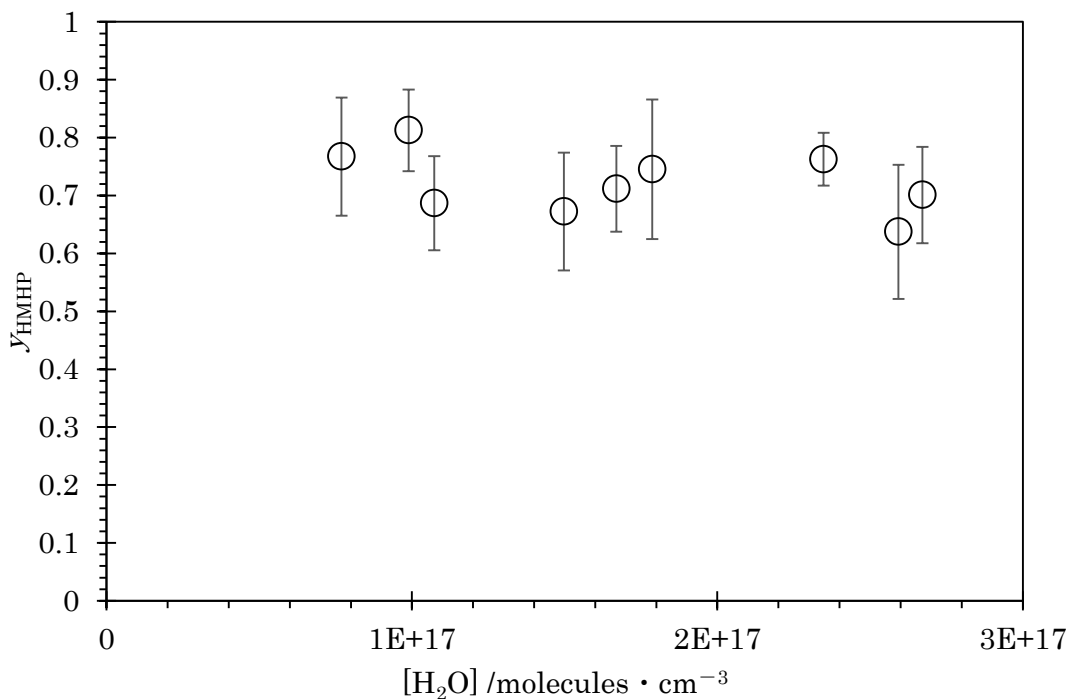


Fig. 4.8 HMHP の収率 y_{HMHP} の水蒸気濃度 $[\text{H}_2\text{O}]$ に対する依存性

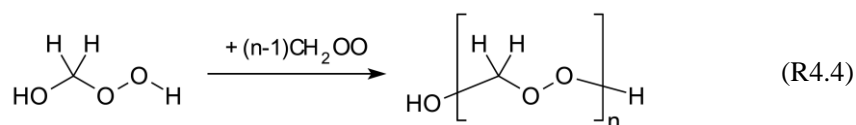
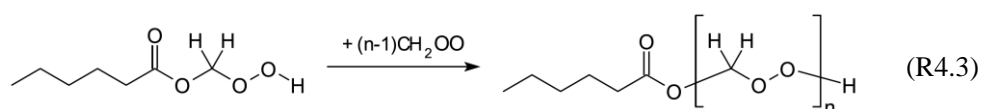
Fig. 4.7 に示したように、乾燥条件では $[\text{HMHP}]$ 、 $[\text{HCOOH}]$ とともに 0 に非常に近く、 y_{HMHP} を精度よく求めることができなかつたので、Fig. 4.8 では乾燥条件を除き、加湿条件 RH 10 ~ 34% での結果のみをプロットしている。水蒸気濃度の増加に伴い、HMHP の収率はほとんど変化せず、約 0.7 の値となっている。Nguyen ら^[7]は、イソプレンのオゾン分解から生成する CH_2OO の反応を調べた研究で、RH 40% 以下では y_{HMHP} が約 0.7 と報告している。本研究の結果は Nguyen らの先行研究の結果とよく一致している。

4.3.4 CH₂OO をユニットとしたオリゴマーの濃度測定

CH₂OO とヘキサン酸、オクタン酸の反応から生成した付加生成物である HPMH、HPMO のようなヒドロペルオキシ (OOH) 基を持った化学種は、さらに CH₂OO と反応することで CH₂OO をユニットとしたオリゴマーを生成しうる^[8]。

4.3.2 節で述べたように、CH₂OO とヘキサン酸、オクタン酸の反応では、付加生成物に加えて酸無水物が生成するが、加湿条件では 70 から 90% が付加生成物であることが本研究から見出された。一方、4.3.3 節で述べたように、加湿条件で CH₂OO は水と反応することで、水との付加生成物 hydroxymethyl hydroperoxide (HMHP) を生成するが、HMHP もヒドロペルオキシ基を持つため、CH₂OO とさらに反応してオリゴマーを生成することが予想される。

CH₂OO をユニットとしたオリゴマーの生成反応は、CH₂OO がヒドロペルオキシ基へ逐次的に挿入することで進行する^[8,9]。例として、HPMH と HMHP へ CH₂OO が挿入する反応を次式に示す。



$n=2$ のとき、すなわち HPMH および HMHP それぞれに CH₂OO が 1 個挿入したオリゴマーは、CIMS 測定で m/z 243, 245 および m/z 145, 147 のピークとして観測される。本研究では CH₂OO + ヘキサン酸の反応系で、これら $n=2$ のオリゴマーに帰属されるピークを検出した。Fig. 4.9 に、水蒸気濃度に対する HMHP + CH₂OO, HPMH + CH₂OO の $n=2$ オリゴマーそれぞれの濃度[oligomer]の変化を示す。

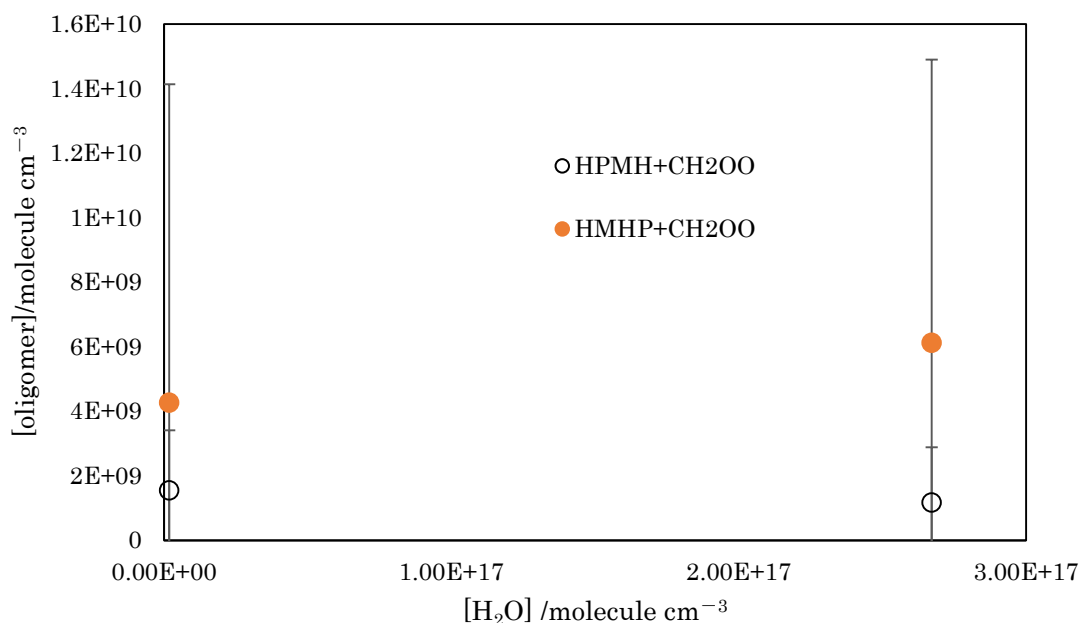


Fig.4.9 HMHP + CH₂OO, HPMH + CH₂OO オリゴマーの Cl⁻イオン化規格化信号強度から見積もったオリゴマーの水蒸気添加濃度変化に対する依存性

Fig. 4.9 のプロットで、水蒸気濃度の増加に伴い HMHP オリゴマーについては増加傾向が見られた一方で、HPMH オリゴマーについては減少傾向が見られた。このことは、水蒸気濃度の増加に伴い、CH₂OO の反応相手として HMHP との反応の方がより有利になり、CH₂OO と HPMH との反応の割合が低下したためと考えられる。しかし、各オリゴマーの濃度の誤差は非常に大きく、オリゴマーの水蒸気濃度に対する依存性に基づく速度論的解析を行うことができなかった。各点の誤差が非常に大きいことの原因は、オリゴマーの CIMS 信号強度が極めて微弱である事に由来すると考えられる。しかしながら、Fig. 4.9 に示すような、反応の初期の段階（約 30 s）での各オリゴマーの濃度の水蒸気濃度に対する応答は先行研究では未だ報告されていない。本研究の反応実験系、分析手法により Fig. 4.9 のような定性的な挙動を観測することができたことは、この段階でのオリゴマーの濃度と水蒸気濃度の関係を今後定量的に解析することが出来る可能性を示唆するものである。この段階でのオリゴマー生成に対する知見は実大気での SOA 生成、特に新粒子核生成の議論において非常に重要であり、オリゴマー濃度を精確に測定できるよう反応系の検討が必要である。本研究の実験系を用いる場合、実験での反応時間の延長か反応原系の濃度の変更、特にヘキサ酸の濃度をさらに高めることにより、生成したオリゴマーの濃度を十分な精度で測定することができ、水蒸気濃度に対する依存性を有意に議論できるようになると期待される。

4.4 結論

フローチューブ実験により、エチレンのオゾン分解から生成する CH_2OO とヘキサン酸、オクタン酸との反応実験を行った。実験によるカルボン酸の消費濃度と水蒸気濃度を定量し、式 E4.5 に基づき解析を行った。 CH_2OO とヘキサン酸、オクタン酸との反応速度定数を測定し、それぞれ $k_{\text{C6}} = (1.9 \pm 0.7) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{C8}} = (1.9 \pm 0.7) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と求められた。この値は Welz らの報告した CH_2OO とギ酸、酢酸との反応速度定数の値¹⁴よりも約 2 倍高い値であった。

Cl^- イオン化条件の CIMS 測定結果を用いてカルボン酸付加生成物の収率 y_{adduct} の水蒸気依存性を調べた。 CH_2OO とオクタン酸の反応系では、水蒸気濃度の増加に伴い、無水物である FOA の生成が抑制されることで付加物である HPMO の収率が増加し、RH 約 10% 以上の水蒸気濃度条件では $y_{\text{HPMO}} = 0.6 \sim 0.7$ でほぼ一定の割合を示した。 CH_2OO とヘキサン酸の反応系でも同様の傾向が見られたが、付加物である HPMH の収率は、乾燥条件で約 0.6、RH 約 10 ~ 40% で約 0.8 ~ 0.9 であった。乾燥条件と加湿条件 (RH 約 10 ~ 40%) で、 y_{HPMH} は y_{HPMO} よりも 0.2 ほど高い値であった。第三章では CH_2OO と酢酸との付加生成物 HPMA の収率 y_{HPMA} がほぼ 1 であると結論しており、これらを考慮すると、付加生成物の収率は、カルボン酸が長鎖になるほど減少する可能性が示唆された。

[HMHP] と [HCOOH] の水蒸気濃度依存性を調べた結果、 CH_2OO と H_2O の反応が HCOOH の主な供給源であることが分かった。また CH_2OO と水との反応生成物全量に対する [HMHP] の割合 y_{HMHP} は RH 約 10% ~ 34% の範囲で、約 0.6 ~ 0.8 であることが示された。この結果はイソプレンのオゾン分解による先行研究の結果¹⁷と一致する。

CIMS 測定により HPMH および HMHP それぞれの CH_2OO オリゴマー ($n = 2$) の生成量を測定し、水蒸気の添加に対するその濃度の応答を調べた。Fig. 4.9 から、 CH_2OO とヘキサン酸の付加生成物である HPMH に由来するオリゴマーでは水蒸気添加に対する負の相関が見られたのに対し、 CH_2OO と水の付加生成物である HMHP に由来するオリゴマーでは正の相関が見られた。オリゴマーの濃度決定に伴う誤差が非常に大きく、有意な結論を得ることが出来なかったが、本研究手法は大気中の SOA 生成に対する議論において重要な新粒子核生成に関する新たな知見、特にオリゴマーの生成反応速度定数を得られる可能性を示した。

第四章 参考文献

- [1] Welz, O.; Eskola, A. J.; Sheps, L.; Rotavera, B.; Savee, J. D.; Scheer, A. M.; Osborn, D. L.; Lowe, D.; Booth, A. M.; Xiao, P.; et al. Rate coefficients of C₁ and C₂ Criegee intermediate reactions with formic and acetic acid near the collision limit: direct kinetics measurements and atmospheric implications. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 4547–4550.
- [2] Keywood M. D.; Kroll J. H.; Varutbangkul V.; Bahreini R.; Flagan R. C.; Seinfeld J. H. Secondary organic aerosol formation from cyclohexene ozonolysis: Effect of OH scavenger and the role of radical chemistry. *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, *38*, 3343-3350.
- [3] Alam, M. S.; Camredon, M.; Rickard, A. R.; Carr, T.; Wyche, K. P.; Hornsby, K. E.; Monks, P. S.; Bloss, W. J. Total radical yields from tropospheric ethene ozonolysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 11002–11015
- [4] Neeb, P.; Sauer, F.; Horie, O.; Moortgat, G. K. Formation of hydroxymethyl hydroperoxide and formic acid in alkene ozonolysis in the presence of water vapour. *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 1417–1423.
- [5] Gäb S.; Hellpointner E.; Turner W. V.; Korte F. Hydroxymethyl hydroperoxide and bis(hydroxymethyl) peroxide from gas-phase ozonolysis of naturally occurring alkenes. *Nature*, **1985**, *316*, 535-536.
- [6] Sheps L.; Rotavera B.; Eskola A. J.; Osborn D. L.; Taatjes C. A.; Au K.; Shallcross D. E.; Khan M. A. H.; Percival C. J. The reaction of Criegee intermediate CH₂OO with water dimer: primary products and atmospheric impact. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 21970–21979.
- [7] Nguyen, T. B.; Tyndall, G. S.; Crouse, J. D.; Teng, A. P.; Bates, K. H.; Schwantes, R. H.; Coggon, M. M.; Zhang, L.; Feiner, P.; Miller, D. O.; et al. Atmospheric fates of Criegee intermediates in the ozonolysis of isoprene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 10241–10254.
- [8] Sakamoto Y.; Inomata S.; Hirokawa J. Oligomerization reaction of the Criegee intermediate leads to secondary organic aerosol formation in ethylene ozonolysis. *J. Phys. Chem. A.* **2013**, *117*, 12912–12921.
- [9] Sakamoto, Y.; Yajima, R.; Inomata, S.; Hirokawa, J. Water vapour effects on secondary organic aerosol formation in isoprene ozonolysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 3165–3175.

第五章

大气化学的考察

5.1 本研究で得られた k_{C6} , k_{C8} の考察

Fig. 5.1 に、 CH_2OO とモノカルボン酸との二分子反応速度定数 k_{Cn} の値を、カルボン酸の炭素数 n に対してプロットした図を示す。

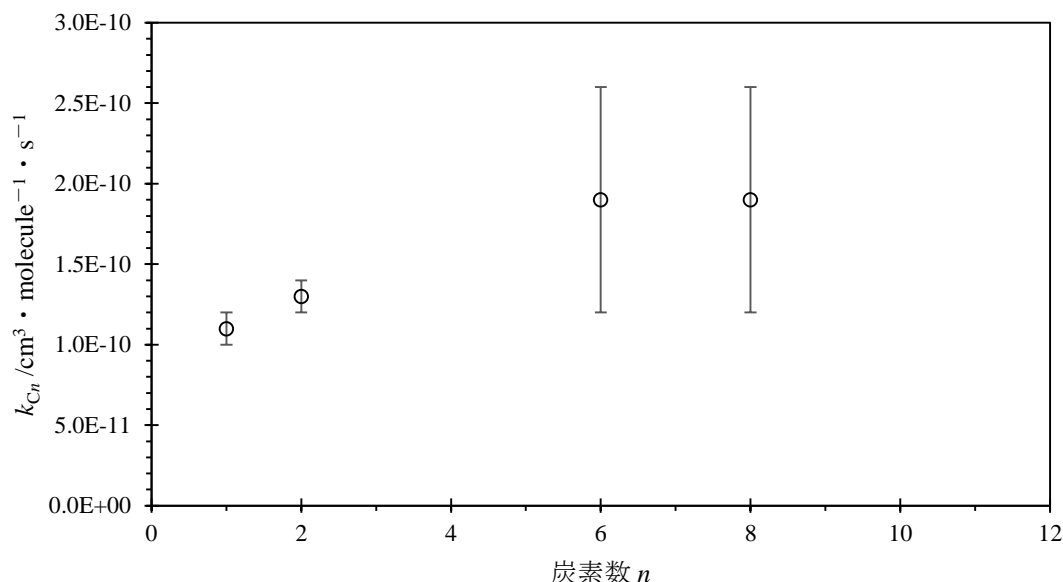


Fig. 5.1 CH_2OO とカルボン酸の反応速度定数 k_{Cn} とカルボン酸の炭素数 n との関係。 $n = 1, 2$ (k_{C1}, k_{C2}) は Welz らの報告値^[1], $n = 6, 8$ (k_{C6}, k_{C8}) は本研究で決定された値。

炭素数 $n = 1, 2$ の k_{C1}, k_{C2} の値は Welz らの報告値^[1]であり、炭素数 $n = 6, 8$ の k_{C6}, k_{C8} の値は本研究で新たに決定された反応速度定数である。Welz らの報告では、 k_{C1} よりも k_{C2} の値が高く、 k_{Cn} は n に対する依存性が示唆される^[1]。本研究の結果と Welz らの報告値との比較から、 k_{C1}, k_{C2} の値に対して k_{C6}, k_{C8} の値はおよそ二倍の値である事がわかる。一方、Welz らの報告した CH_2OO とギ酸、酢酸との反応速度定数の誤差範囲は $0.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度であるのに対し、本研究で決定された CH_2OO とヘキサン酸およびオクタン酸との反応速度定数の誤差範囲は k_{C6}, k_{C8} とともに $0.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、Welz らの報告値と比較して大きい。本研究で求められた k_{C6} および k_{C8} の値の決定には Welz らの報告した k_{C2} の値とともに、第三章で決定した sCI 収率 $y_{\text{sCI}} = 0.55 \pm 0.16$ および CH_2OO と水二量体 $[(\text{H}_2\text{O})_2]$ の反応速度定数 $k_{\text{dimer}} = (8.2 \pm 0.8) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を用いているため、これらの誤差の伝播により、 k_{Cn} の誤差も大きくなったと考えられる。誤差範囲は大きいですが、最確値で比較することで、 k_{C6} および k_{C8} の値は、 k_{C1} および k_{C2} の値に対して有意に高い値であると考えられる。一方、ヘキサン酸とオクタン酸で k_{Cn} を比較すると、ヘキサン酸とオクタン酸の速度定数 k_{C6}, k_{C8} の最確値として等しい値が得られた。ただし、誤差の範囲が大きいため、 k_{C6} と k_{C8} が本質的に等しいという結論はここではできない。 CH_2OO と酢酸の反応速度定数に対して CH_2OO とヘキサン酸、オクタン酸の反応速度定数がこのように高

い値を示したことから、 CH_2OO とカルボン酸の反応性に基づいて大気中での重要性を評価する必要がある。すなわち、大気中で CH_2OO とヘキサン酸、オクタン酸それぞれとの反応が、ほかの化学種との反応も含めた全反応に対してどの程度の寄与を持つかの知見が必要である。

5.2 カルボン酸と水二量体の大気での寄与率 R

本研究により、 CH_2OO とヘキサ酸、オクタン酸との反応速度定数は、 $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ オーダーの非常に高い値を示し、ギ酸や酢酸よりもさらに高いことが新たにわかるとともに、 CH_2OO と水二量体との反応の反応速度定数は $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ オーダーであることが確認できた。

Welz ら^[1]は、彼らが求めた k_{C_1} 、 k_{C_2} と、やはり彼らが決定した k_{monomer} の値^[2]を用いて、大気条件における CH_2OO とカルボン酸との反応と CH_2OO と水との反応との相対的な重要性を見積もっているが、彼らは最近報告されている CH_2OO と水二量体との速い反応を考慮に入れていない。そこで、本研究で得られた知見をもとにして、 CH_2OO とカルボン酸および水二量体との反応の寄与を考慮した見積もりを行った。

CH_2OO の反応相手としては、とカルボン酸と水二量体のみを考慮した。第三章で述べたように、 CH_2OO と水単量体との反応は、水二量体との反応に比べ無視できるほど小さく、 CH_2OO の単分子分解反応の速度定数は、理論研究^[3]と最近の実験研究^[4]から、 $0.2 \sim 0.3 \text{ s}^{-1}$ 程度と非常に小さい事が報告されている。また、 CH_2OO の反応相手として SO_2 の可能性が考えられるが、 CH_2OO と SO_2 との二分子反応速度定数は、 $10^{11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ オーダーであり^[2]、通常の大気圏での SO_2 濃度が pptv ~ 1 ppbv レベルであることを考えると、きわめて SO_2 により汚染された地域を除いて、その寄与を無視することができる。

以上のような考察のもと、 CH_2OO とカルボン酸および水二量体との反応を全ての反応として、全反応速度に対する CH_2OO とカルボン酸との反応速度の割合を寄与率 R として、以下の式のように定義した。

$$R = \frac{k_{\text{C}_n}[\text{Org. acid}]}{k_{\text{C}_n}[\text{Org. acid}] + k_{\text{dimer}}[(\text{H}_2\text{O})_2]} \quad (\text{E5.1})$$

ただし、 $[\text{Org. acid}]$ と $[(\text{H}_2\text{O})_2]$ はそれぞれカルボン酸と水二量体の濃度である。 CH_2OO とカルボン酸との二分子反応速度定数 k_{C_n} として、酢酸に対しては Welz らの先行研究の値 $k_{\text{C}_2} = 1.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を用い、酢酸の大気中濃度としては、Vereecken ら^[5]や Berndt ら^[4]が同様の見積もりでカルボン酸濃度として用いた値、熱帯域で $5 \times 10^{10} \text{ molecules cm}^{-3}$ (2 ppbv)、亜寒帯森林域で $1 \times 10^{11} \text{ molecules cm}^{-3}$ (4 ppbv) に加え、都市域における濃度として $3 \times 10^{11} \text{ molecules cm}^{-3}$ (10 ppbv) ^[6]を用いた。ヘキサ酸、オクタン酸に対しては、Fig. 5.1 で示したように、 CH_2OO とヘキサ酸、オクタン酸との反応速度定数 k_{C_6} 、 k_{C_8} は互いに近い値で決定されているため、 R の計算においてはヘキサ酸とオクタン酸を区別しなかった。すなわち、比較的大きなモノカルボン酸 $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$ の R の計算においては、本研究で決定された反応速度定数に基づいて、その値を $k_{\text{C}_6, \text{C}_8} = 1.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ とおいた。さらに、ヘキサ酸、オクタン酸いずれの大気中の濃度についても知見がないため、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$ のカルボン酸の濃度を酢酸の濃度と等しいとした。

Fig. 5.2a に 25 °C での相対湿度 RH% に対する CH_2OO と酢酸の反応速度の寄与率 R の変化を示す。

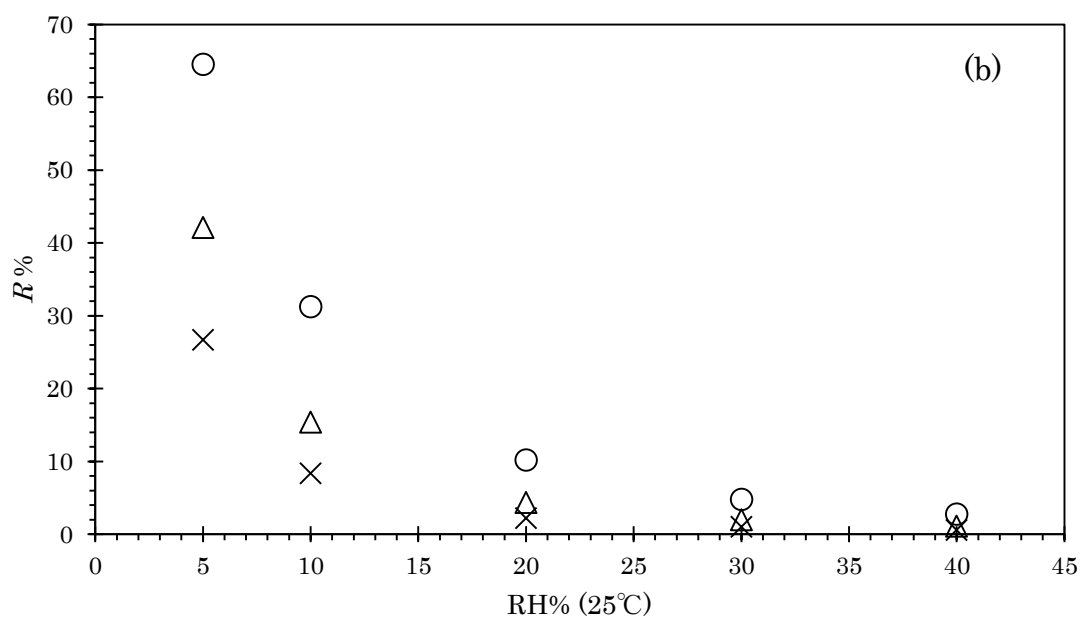
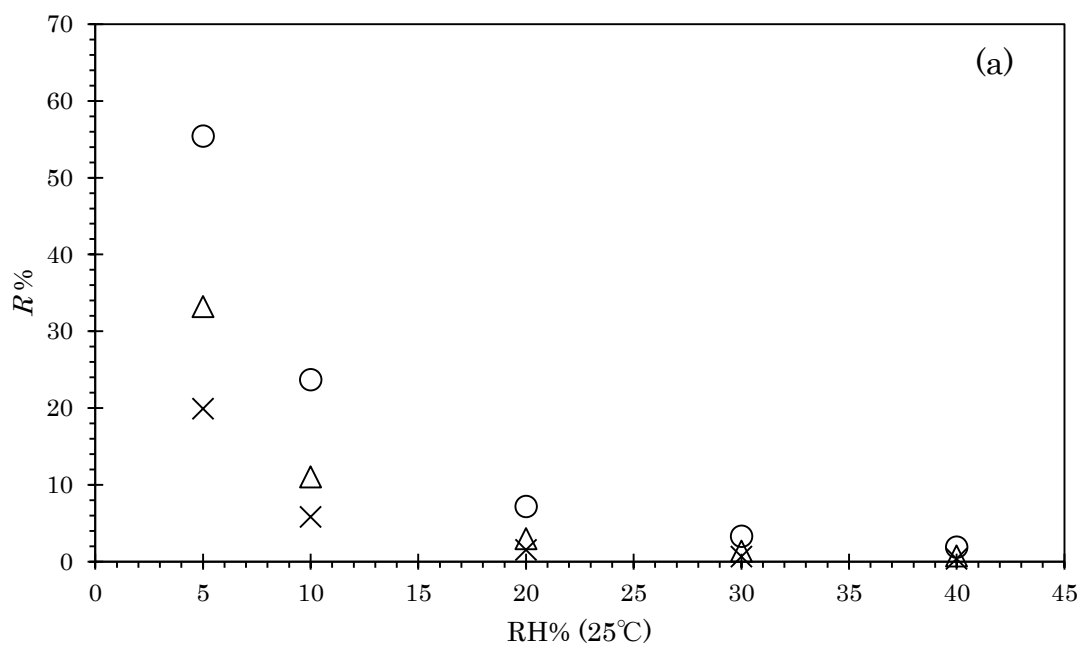


Fig. 5.2 酢酸(a)とヘキサン酸/オクタン酸(b)の反応寄与率 $R\%$ の相対湿度依存性。○ : [Org acid.] = 10 ppbv, Δ : [Org acid.] = 4 ppbv, \times : [Org acid.] = 2 ppbv

R の RH に対する変化を、酢酸濃度 2, 4, 10 ppbv での条件で計算した。酢酸の濃度が 2 ppbv の条件での CH_2OO の消失に対する寄与率 R は水蒸気濃度の増加に伴い低下し、RH 5 % において約 20 % であるが、RH 10 % で約 5 %、RH 20 % で 1 % 程度まで減少する。酢酸が 4 ppbv の条件でも、RH 20 % では R は 3 % ほどにしかならない。このことから、人間活動がほとんどないリモート域とよばれる地域での酢酸濃度では、 CH_2OO のほぼ全てが水二量体との反応により消費されると予想される。一方、都市域の酢酸濃度測定では、10 ppbv を越える体積混合比が観測された場合もあるが¹⁶⁾、この酢酸濃度条件でも CH_2OO のカルボン酸の反応寄与率 R は、RH 20 % で 7 %、RH 30 % で 3 % 程度でしかない。

Fig. 5.2b に、25 °C での相対湿度 RH% に対する CH_2OO と $\text{C}_6\sim\text{C}_8$ カルボン酸の反応の寄与率 R の変化を示す。 CH_2OO と $\text{C}_6\sim\text{C}_8$ カルボン酸の反応では [Org. acid] = 2 ppbv, RH 5 % の条件で、 R は酢酸の場合よりも高い値、約 30% を示したが、RH 20 % では約 2 % と酢酸とほぼ同等の寄与率を示した。[Org. acid] = 4 ppbv でも、RH 20 % での R は約 5 % まで低下している。しかし、[Org. acid] = 10 ppbv での R は RH 5 % では約 65 % と過半数を占め、RH 20 % の条件でも約 10 % である。

寄与率 R の議論から、 CH_2OO と酢酸の反応は特に RH 10 % 以下の乾燥条件での大気においてその影響が顕著に表れ、RH 20 % を超える場合では CH_2OO のほとんどは水二量体と反応することがわかる一方、 $\text{C}_6\sim\text{C}_8$ カルボン酸の反応の R は酢酸の場合よりも高く、RH 10 % 以上の加湿条件では依然として水二量体の反応が有利であるものの、乾燥条件での R は特に大きくなり大気中の反応として非常に重要であることがわかる。また 5.3 節で述べるように、 CH_2OO と $\text{C}_6\sim\text{C}_8$ カルボン酸との付加生成物と、それらのオリゴマーは SOA の生成に寄与しうる。したがって、実大気において本研究で注目したヘキサン酸やオクタン酸のような、酢酸に比べて大きなカルボン酸は CH_2OO との反応を通して SOA の生成過程においてより有利に働くと考えられる。

5.3 生成物の揮発性

Welz らは Nannoolal ら^{[7],[8]}の蒸気圧予測方法を用いて、その蒸気圧を見積もることで、酢酸、ヘキサン酸、オクタン酸由来の付加生成物の飽和蒸気圧はそれぞれ 3639 Pa、31 Pa、3.2 Pa と予想した。また、Welz らは先行研究^{[9],[10]}の結果をもとに、4 Pa 以下の蒸気圧をもつ付加生成物でなければ、エアロゾル相に分配されないと述べている。彼らが見積もった蒸気圧によれば、CH₂OO とオクタン酸との付加生成物 hydroperoxymethyl octanoate (HPMO) はエアロゾル相に分配されうる一方、CH₂OO と酢酸、ヘキサン酸との付加生成物である hydroperoxymethyl acetate (HPMA)、hydroperoxymethyl hexanoate (HPMH) はエアロゾル相に分配されない。しかし、これらは CH₂OO をユニットとしてそのオリゴマーを形成しうるため、オリゴマーの形成を通して二次有機エアロゾル (SOA) の成長へ寄与する可能性がある。Donahue ら^[11]は、揮発性有機化合物からの SOA 生成量を計算、予測するために構築した二次元基底関数系モデルにおいて、様々な官能基を持った有機化合物に対する飽和蒸気濃度を推計するために、以下のような経験式を提案した。

$$\log_{10} C_i^0 = (n_c^0 - n_c^i) b_c - n_o^i b_o - 2 \frac{n_c^i n_o^i}{n_c^i + n_o^i} b_{co} \quad (\text{E5.2})$$

$$\begin{cases} n_c^0 = 25 \\ b_c = 0.475 \end{cases} \quad \begin{cases} b_o = 2.3 \\ b_{co} = -0.3 \end{cases}$$

ここで、 C_i^0 は成分 i の飽和蒸気濃度 (単位 $\mu\text{g m}^{-3}$)、 n_c^i, n_o^i は成分 i の分子中に含まれる炭素原子、酸素原子の数である。この式 E5.2 を用いて CH₂OO とカルボン酸の付加物、および CH₂OO をユニットとしたオリゴマーの飽和蒸気濃度を見積もった。

Fig. 5.3 に酢酸、ヘキサン酸、オクタン酸および CH₂OO との反応生成物の持つ炭素数に対する、飽和蒸気量の常用対数値 $\log_{10}(C^0/\mu\text{g m}^{-3})$ を示す。Fig. 5.3 の各プロットのうち 1 はカルボン酸、2 はカルボン酸付加生成物、3 はカルボン酸付加生成物と CH₂OO の反応から生成したオリゴマーを示す。

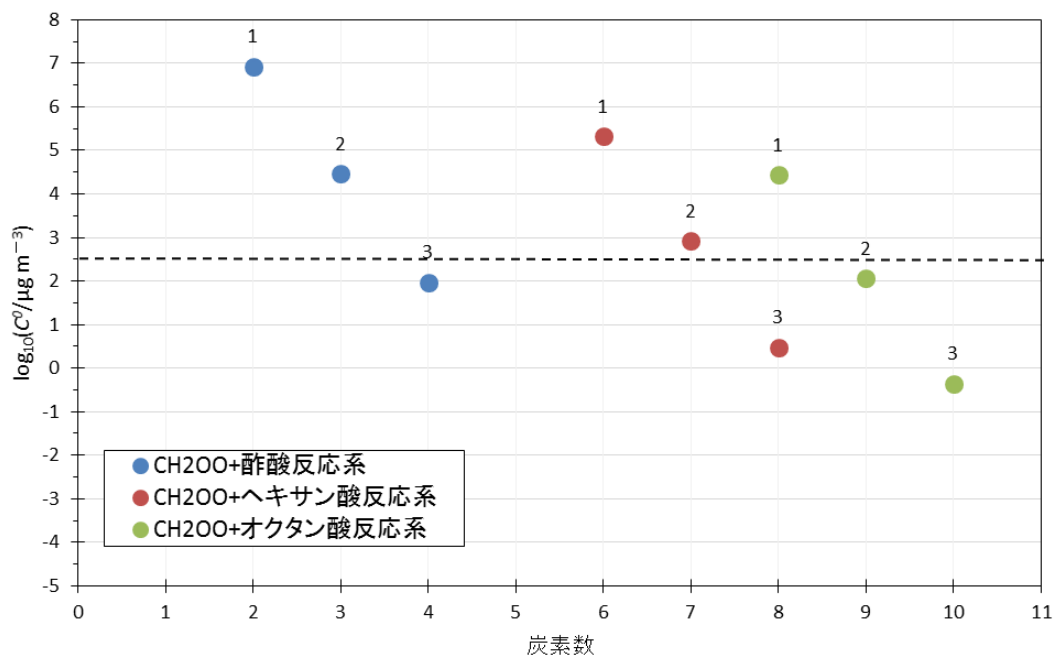


Fig. 5.3 カルボン酸および CH₂OO + カルボン酸の反応からの生成物の log₁₀ C⁰ の値。○ : カルボン酸(1)と CH₂OO 付加生成物(2)、オリゴマー(3)を示す。点線は粒子に分配される log₁₀ C⁰ の上限値を示す。

Donahue らは^[11]、log₁₀(C⁰/μg m⁻³) = 2.5 以下の成分が粒子相に分配されると述べている。それに基づけば、CH₂OO + 酢酸系でのオリゴマーおよび、CH₂OO + ヘキサン酸系、CH₂OO + オクタン酸系の付加生成物とそのオリゴマーは粒子相に分配されると考えられる。したがって、CH₂OO とカルボン酸との付加生成物や、そのオリゴマーが大気中での SOA の生成やその成長に対して重要な成分であると考えられる。

式 E5.2 に基づく計算から、カルボン酸からその CH₂OO との付加生成物、付加生成物から n=2 のオリゴマーの生成に至るまでに、それぞれの飽和蒸気濃度はカルボン酸の飽和蒸気濃度から約 3 × 10⁴ μg m⁻³ ずつ低下していくことが分かった。本研究のフローチューブ実験で観測されたオリゴマーは n=2 のオリゴマーのみであるが、より反応時間の長いテフロンバッグを用いた先行研究^[12]では、CH₂OO とカルボン酸の付加生成物に挿入される CH₂OO は 2 ユニット以上、すなわち n=3 以上のオリゴマーもこれまでに観測されている。

5.4 結論

本研究で求められたヘキサン酸、オクタン酸の k_{C6}, k_{C8} の値は Welz らの酢酸での値に対して、2 倍ほど高い値で決定された。その値の誤差は k_{C6}, k_{C8} とともに $0.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と、Welz らの報告した k_{C1}, k_{C2} の誤差 $0.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ よりも大きい値ではあるが、本研究で決定された k_{C6}, k_{C8} の値は Welz らの報告した値より有意に高いと考えられる。また、決定された k_{C6} と k_{C8} の最確値は互いに等しく $1.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と決定されたが、誤差の範囲を考慮すると、本質的に同じ値であると結論付けることはできない。

CH_2OO とカルボン酸、水二量体との反応のみを考え、カルボン酸との反応が全体に占める割合を寄与率 R として求め、実大気の濃度を仮定することでカルボン酸の寄与を R に基づいて評価した。 R の計算ではカルボン酸の濃度を 2, 4, 10 ppbv とし、 CH_2OO と酢酸の反応速度定数 k_{C2} として Welz らの報告値を用い、水二量体、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$ カルボン酸の反応速度定数として、それぞれ第三章、第四章で得られた値、 $k_{\text{dimer}} = 8.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{C6,C8} = 1.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を用いた。 R を用いた議論から、RH 20% 以上では CH_2OO の反応は酢酸や $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$ カルボン酸との反応よりも水二量体との反応の寄与が約 90% 以上を占めていることが分かったが、一方で RH 5% 程の乾燥条件かつ都市域のようにカルボン酸の濃度が高まる環境では、 CH_2OO とカルボン酸の反応が過半数を占めることが見出された。

カルボン酸および CH_2OO とカルボン酸の生成物について、その飽和蒸気濃度の常用対数値 $\log_{10}(C^0 / \mu\text{g m}^{-3})$ を式 E5.2 に基づいて計算した。 $\log_{10}(C^0 / \mu\text{g m}^{-3})$ の計算から、カルボン酸および、 CH_2OO とカルボン酸の一連の生成物の飽和蒸気濃度の値は、カルボン酸の炭素数の増加に伴い低下する傾向を示した。また、あるカルボン酸に対して CH_2OO が挿入される事により飽和蒸気量は $3 \times 10^4 \mu\text{g m}^{-3}$ ずつ低下することが見出された。さらに CH_2OO と酢酸、ヘキサン酸、オクタン酸との反応で生成する付加生成物と、付加生成物にさらに CH_2OO が 1 個挿入してできるオリゴマーは、粒子相に分配されうる飽和蒸気濃度を示した。

第五章 参考文献

- [1] Welz, O.; Eskola, A. J.; Sheps, L.; Rotavera, B.; Savee, J. D.; Scheer, A. M.; Osborn, D. L.; Lowe, D.; Booth, A. M.; Xiao, P.; et al. Rate coefficients of C₁ and C₂ Criegee intermediate reactions with formic and acetic acid near the collision limit: direct kinetics measurements and atmospheric implications. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 4547–4550.
- [2] Welz, O.; Savee, J. D.; Osborn, D. L.; Vasu, S. S.; Percival, C. J.; Shallcross, D. E.; Taatjes, C. A. Direct kinetic measurements of Criegee intermediate (CH₂OO) formed by reaction of CH₂I with O₂. *Science* **2012**, *335*, 204–207.
- [3] Olzmann, M.; Kraka, E.; Cremer, D.; Gutbrod, R.; Andersson, S. Energetics, kinetics, and product distributions of the reactions of ozone with ethene and 2,3-dimethyl-2-butene. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9421–9429.
- [4] Berndt, T.; Kaethner, R.; Voigtländer, J.; Stratmann, F.; Pfeifle, M.; Reichle, P.; Sipilä, M.; Kulmala, M.; Olzmann, M. Kinetics of the unimolecular reaction of CH₂OO and the bimolecular reactions with the water monomer, acetaldehyde and acetone under atmospheric conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 19862–19873.
- [5] Vereecken, L.; Harder, H.; Novelli, A. The reaction of Criegee intermediates with NO, RO₂, and SO₂, and their fate in the atmosphere. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14682–14695.
- [6] Chebbi, A.; Carlier, P. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review. *Atmos. Environ.* **1996**, *30*, 4233–4249.
- [7] Nannoolal Y.; Rarey J.; Ramjugernatha. D.; Cordesb W. Estimation of pure component properties Part 1. Estimation of the normal boiling point of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions. *Fluid Phase Equilibria*. **2004**, *226*, 45–63.
- [8] Nannoolal Y.; Rarey J.; Ramjugernath D. Estimation of pure component properties Part 3. Estimation of the vapor pressure of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions. *Fluid Phase Equilibria* **2008**, *269*, 117–133.
- [9] Barley M. H.; McFiggans G. The critical assessment of vapour pressure estimation methods for use in modelling the formation of atmospheric organic aerosol. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10*, 749–767.
- [10] Booth A. M.; Barley M. H.; Topping D. O.; McFiggans G.; Garforth A.; Percival C. J. Solid state and sub-cooled liquid vapour pressures of substituted dicarboxylic acids using Knudsen Effusion Mass Spectrometry (KEMS) and Differential Scanning Calorimetry. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10*, 4879–4892.
- [11] Donahue N. M.; Kroll J. H.; Pandis S. N.; Robinson A. L. A two-dimensional volatility basis set – Part 2: Diagnostics of organic-aerosol evolution. *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, *12*, 615–634.
- [12] Sakamoto Y.; Inomata S.; Hirokawa J. Oligomerization Reaction of the Criegee Intermediate Leads to Secondary Organic Aerosol Formation in Ethylene Ozonolysis. *J. Phys. Chem. A*. **2013**, *117*, 12912–12921.

第六章

総括

総括

最も簡単な構造を持つクリーギー中間体である CH_2OO の反応性に対するこれまでの先行研究から、直接的手法から見積もった絶対反応速度定数や、オゾン分解反応実験からの相対反応速度定数の報告がなされてきた。直接的手法から、 CH_2OO は水二量体に対して単量体よりも高い反応速度定数で反応することや、 CH_2OO とカルボン酸の反応速度定数が高い事が報告されてきており、これらの反応が大気中で重要になりうる事が考えられる。一方で直接、間接的手法を比較すると、互いに CH_2OO の生成過程が異なることや、直接測定で報告された反応速度定数は大気圧ではなく低圧条件である事による CH_2OO の反応性の差異が考えられる。Berndt らはエチレンのオゾン分解との反応から生成した CH_2OO に対して、水二量体と SO_2 の相対的な反応性を見積もり、直接測定で求められた SO_2 との反応速度定数を適用することで、直接的手法で報告された水二量体との反応速度定数の値と一致することを示した。

本研究では大気圧条件でエチレンのオゾン分解反応をフローチューブ内で行い、生成した CH_2OO の気相反応生成物を CIMS により実時間測定を行った。本研究で決定された $k_{\text{dimer}}/k_{\text{C}_2}$ の値から、Welz らの直接的手法による k_{C_2} の値を用いて k_{dimer} を見積もったところ、 k_{dimer} の既報値と一致した。このことは、直接的手法と間接的手法とで生成した CH_2OO の反応性が変わらない事を、非常に高い反応速度定数が報告されていた酢酸との反応の観点から結論付けるものである。すなわち、本研究の $\text{CH}_2\text{OO} + \text{酢酸}$ の反応実験により、直接的手法で求められた反応速度定数は大気に近い条件でも適用可能であることが示された。また、この結論は CIMS による CH_2OO と酢酸の付加生成物を直接定量する新たな方法で行われているが、先に述べたような先行研究と矛盾しない結果を得られた事は、本研究で用いた新たな測定方法が一般のカルボン酸やクリーギー中間体との反応系に対して応用可能であることを示している。

Welz らの報告では CH_2OO とカルボン酸の付加生成物の蒸気圧は、原料となるカルボン酸の揮発性、炭素数に対して正の相関を示す事を示唆していた。また、オクタン酸との付加生成物ではエアロゾル相に分配される可能性があることを述べていた。また、オクタン酸と同程度の炭素数を持つカルボン酸は α -ピネンなどのオゾン分解からも生成しうる。 CH_2OO とヘキサン酸やオクタン酸との反応性に対する知見は大気化学的に重要であると考えられるため、本研究の実験手法によってヘキサン酸、オクタン酸の反応速度定数の値を決定した。それぞれの反応速度定数 k_{C_6} および k_{C_8} の反応速度定数はそれぞれ $k_{\text{C}_6} = (1.9 \pm 0.7) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{C}_8} = (1.9 \pm 0.7) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と決定された。本研究で新たに決定されたこれらの反応速度定数の値は、Welz らの報告したギ酸や酢酸との反応速度定数の約 2 倍の値であった。

CH_2OO とカルボン酸や水の付加生成物を直接観測することにより、水蒸気濃度の増加に伴い、 CH_2OO とオクタン酸の付加生成物である HPMO からの脱水反応が抑制されることで HPMO の濃度が増加する事が見出された。水蒸気濃度の増加にともない SOA の成長に影響

を与える HPMO 濃度が増加することは、SOA の生成が水蒸気濃度に対して影響を受ける事を説明する。また、CH₂OO と水蒸気との反応から生成する HMHP の濃度の水蒸気濃度依存性について調べた。HMHP の一部は分解し、ギ酸を生成するため、まず反応系内に含まれる HMHP とギ酸の濃度それぞれの水蒸気濃度の関係を調べた。HMHP とギ酸の濃度は RH 10 % 以上でほとんど一定で、HMHP の濃度はギ酸の濃度に対して 2 倍から 3 倍の濃度と見積もられた。さらに、HMHP とギ酸の濃度は RH 0 % 付近ではほぼゼロであったため、反応系内でのギ酸の生成源はほぼ HMHP の分解に由来する点が確認された。さらに、HMHP とギ酸の濃度の和と HMHP の濃度の比の水蒸気濃度依存性を調べたところ、RH 10 % ~ 34 % の範囲ではほぼ一定で約 60 % ~ 80 % であることが分かった。CH₂OO と水蒸気との反応との反応生成物の水蒸気濃度依存性に関わるこれらの知見は、エチレンではなくイソプレンのオゾン分解から生成した HMHP に対する先行研究の報告と一致している。このことは、クリーギー中間体の反応性はその原料となるオレフィンに依存しないことを示唆しており、比較的簡単な構造のクリーギー中間体の反応性に対する研究が、より複雑なクリーギー中間体の研究における基礎的な情報となると考えられる。

本研究では CH₂OO とカルボン酸の付加生成物に CH₂OO がさらに挿入されたオリゴマーについても CIMS 測定を行った。CH₂OO とオクタン酸の反応から生成するオリゴマーを観測することはできなかった。一方 CH₂OO とヘキサ酸の反応から生成するオリゴマーの信号が観測された。また、HMHP と CH₂OO の反応に由来するオリゴマーの信号も観測された。観測されたこれらのオリゴマーに対して乾燥条件と RH 約 35 % まで加湿した場合の信号強度の応答を調べたところ、水蒸気濃度の増加に対して HMHP オリゴマーの信号強度は増加し、HPMH オリゴマーの信号強度は低下した。定性的挙動を観測することができたが、それぞれのオリゴマーの信号強度は非常に低く、非常に広い誤差範囲を示していたため、速度論的な解析はできなかった。本研究の反応実験系で CH₂OO とカルボン酸の反応の比較的早期の段階(約 30 s)におけるオリゴマーが検出される事が確認されたことは反応初期の段階の新粒子生成過程に対する研究、特に、オリゴマーの生成の速度定数を測定することができる可能性を示している。

Welz らは、彼らが見積もった CH₂OO とカルボン酸の反応速度定数 k_{C2} を使って、CH₂OO とカルボン酸の反応性を CH₂OO の水蒸気との反応性に対して比較することでその大気条件での重要性を評価した。しかしながら、彼らは高い反応性を持つ水二量体と CH₂OO の反応については考慮していなかった。最近では、Berndt らが CH₂OO の大気中での反応を、CH₂OO と SO₂, 水単量体、水二量体、有機酸との二分子反応速度定数を用いて評価した。彼らは人間活動の影響が小さいリモート域における典型的な有機酸濃度を 1×10^{11} molecules cm⁻³ とすると、RH 25 % の条件では CH₂OO のほとんどが (H₂O)₂ との反応で消費され、CH₂OO と有機酸との反応の寄与は 1.8 % 以下であると結論した。本研究で見積もられた k_{dimer}/k_{C2} が Berndt らの用いた文献値と矛盾していないことを考えると、本研究で得られた結果を用いても同様の結論に至ることが予想される。しかし、都市域では酢酸の体積混合比は 10 ppbv (298 K

で $2.5 \times 10^{11} \text{ molecules cm}^{-3}$) を超える場合もあり、 CH_2OO と酢酸の反応はより重要になる。本研究で求められた $k_{\text{dimer}}/k_{\text{C2}}$ の値 6.3×10^{-2} を用いることで、酢酸濃度 10 ppbv の条件で CH_2OO と酢酸との反応が、 CH_2OO 消費に占める割合は RH 10 % で 22 % 以下、RH 25 % で 4 % 以下と見積もった。酢酸と安定化 CH_2OO の反応による HPMA 生成は都市域で大気化学的に影響を及ぼしうる。HPMA 自体はその揮発性の高さによりエアロゾル相には分配されないが、さらに CH_2OO と反応することで、揮発性の低いオリゴマーヒドロペルオキシドを生成する。より重要な点は、Welz らが指摘している通り、 CH_2OO とより大きなカルボン酸と反応により、揮発性の低い付加生成物が生成する点である。より大きなカルボン酸との反応性の決定や、その反応生成物の同定が必要であろう。さらに、クリーギー中間体の反応性はそれ自身の構造に強く依存する。これまでにアルキル置換クリーギー中間体が水との反応性が異なる事が報告されている。この知見は大気化学的に重要な、より複雑な構造のクリーギー中間体の反応性の研究に対して重要である。地球規模で最大の放出量の天然由来揮発性有機化合物であるイソプレンのオゾン分解は CH_2OO と C_4 -クリーギー中間体を生成する。最近の研究では C_4 -クリーギー中間体の異性体/配座異性体は H_2O との反応性が異なる事を示唆している。本研究で用いた相対的速度測定の手法はこのような大気化学的に重要なクリーギー中間体の反応性に対する知見を得られると期待できる。

本研究で決定されたカルボン酸の反応速度定数をもとに、大気中でのカルボン酸との反応の寄与率 R を見積もったところ、カルボン酸の濃度が都市域にあたる 10 ppbv で RH 5 % 前後の乾燥した環境では、カルボン酸の寄与は過半数を占める。また CH_2OO とカルボン酸の付加生成物の飽和蒸気濃度を Donahue らの提案した式 E5.2 に基づき計算すると、ヘキサン酸やオクタン酸の付加生成物やそこからのオリゴマーは粒子相に分配される可能性がある事が確かめられた。本研究で観測された CH_2OO とカルボン酸のオリゴマーの CIMS 信号強度の水蒸気添加に対する応答を詳しく解析することは、大気中の SOA 生成に対する議論において非常に重要な成分の気相反応過程を明らかにすることができると期待できる。

謝辞

本研究における実験手法の検討、解析方法の検討とその結果の解釈、論文の推敲にあたり多大なご助言とご指導をいただきました北海道大学大学院地球環境科学研究院 廣川淳 准教授に深く感謝申し上げます。ご多忙にもかかわらず、廣川先生には本論文の主査を務めていただきました。重ねて深く御礼申し上げます。

本論文の副査として非常に丁寧なご助言をいただきました北海道大学地球環境科学研究院 神谷裕一 教授ならびに北海道大学地球環境科学研究院 八木一三 教授へ深く感謝申し上げます。また、副査としてのみならず本研究の実験的手法や解析方法に関するご指導、ご助言をいただきました京都大学大学院人間・環境学研究科 坂本陽介 助教授へ深く感謝申し上げます。

また、本研究の遂行についてのご助言、実験装置をご提供下さいました国立環境研究所 猪俣敏 博士に深く感謝申し上げます。猪俣先生より、学術論文の執筆においてもご助言を頂きました。重ねて御礼申し上げます。

私はこれまでに公益財団法人 戸部眞紀財団、札幌市教育委員会、公益財団法人 日揮・実吉奨学会より資金援助をいただきました。このことについて深く御礼申し上げます。

最後に、私の大学院での生活において物心両面より支援を下さった両親 矢嶋重雄、矢嶋澄子、ならびに兄 矢嶋聡へ深く感謝申し上げます。

矢嶋 亮次

略号	名称
CIMS	chemical ionization mass spectrometer
cps	counts per second
C6 acid	hexanoic acid
C8 acid	octanoic acid
c-hex	cyclohexane
AFA	acetic formic anhydride
FHA	formic hexanoic anhydride
FOA	formic octanoic anhydride
HEHP	2-hydroxymethyl hydroperoxide
MFC	mass flow controller
HMHP	hydroxymethyl hydroperoxide
HPMA	hydroperoxymethyl acetate
HPMH	hydroperoxymethyl hexanoate
HPMO	hydroperoxymethyl octanoate
Org. acid	organic acid
RH	relative humidity
sccm	standard cc per minute
sCI	stabilized Criegee intermediate
SLM	standard liter per minute
SOA	secondary organic aerosol
STP	standard temperature and pressure
VOC	volatile organic compounds