

酸素の質量非依存同位体分別過程の実証

Experimental study on mass independent isotope fractionation of molecular oxygen

代表研究者	名古屋大学	阿部 理	Nagoya University	Osamu ABE
協同研究者	名古屋大学	森本真紀	Nagoya University	Maki MORIMOTO
	インド国立海洋研究所	ヴェドドラ・サルマ	National Institute of Oceanography, India	VVSS Sarma
	東京大学	山田明憲	University of Tokyo	Akinori YAMADA

英文要旨

It had been long believed that reaction rates are dependent on the mass of source material for generous chemical or state changes. Recently, mass independent processes (MIF) were found in three-isotope ratio of oxygen of CAI meteorites and stratospheric ozone, and some other processes or samples not only in oxygen isotope. However, its physicochemical mechanism is not fully understood until this moment. This study demonstrated that oxygen isotope MIF occurs during electron ionization process in gas source isotope ratio mass spectrometer for oxygen-based gas mixture, and newly suggested that it is come from ion-molecular interaction processes. Additionally, isotope effect during photo-ionization process was evaluated quantitatively by ab initio calculation and we found that oxygen isotope MIF occurred at the temperature more than 1000K.

研究目的

熱力学的平衡状態にある系の化学反応および多くの動力的過程(蒸発、凝縮、表面吸着等)における同位体分別は、同位体間の質量差の単純な関数として表現される事はよく知られている(質量依存同位体分別則、MDF)。しかし、質量に依存しない質量非依存同位体分別(MIF)も近年始源的隕石(CAI等)や成層圏オゾン等に見出され、自然界に広範囲に起こっている事が確認されているが、その物理化学的機構はよく分かっていない。MIF過程はこれまで光化学反応で誘起されることまでは知られていたが、代表者は気体源同位体比質量分析計を用いた酸素分子の同位体比分析を行う際、窒素やアルゴンなどを混合させると、混合比に応じMDFに従わない同位体比変化を示すことを見出し、質量分析計のイオン化方式である電子衝撃によってもMIFが起こりうる可能性を報告した(Abe and Yoshida, 2003)。

本研究は、電子衝撃—イオン化に伴う同位体比変化はMIFである、との観点に立った上で、先行研究で行った実験に加え、フラグメントイオン同位体比及び混合気体の種類を様々に変えた場合に生じる同位体比変化の測定を通して、MIFの理論化を試みると同時に、現象の地球惑星科学的意義の議論を行う。

研究経過と考察

同一酸素ガスに対して、窒素及びアルゴン、ネオン、ヘリウムの各気体をそれぞれ40%~900%の比で混合させた気体を用意し、それらの $\delta^{17}\text{O}$ 及び $\delta^{18}\text{O}$ を測定した。 $\text{O}_2\text{-N}_2$ 気体は5種類、 $\text{O}_2\text{-Ar}$ 及び $\text{O}_2\text{-Ne}$ 気体はそれぞれ2種類、そして $\text{O}_2\text{-He}$ 気体を1種類作成し、

それらを Finnigan Delta Plus 安定同位体比質量分析計を用いて、Dual-Inlet 法にて $\delta^{17}\text{O}$ 及び $\delta^{18}\text{O}$ 測定の際に、 m/z 16、16.5、17、18、20、28、40 の各信号強度についても peak-jump にて測定し、 m/z 32 との比をそれぞれ求めた。

各混合気体の O_2 分圧に対する $\delta^{17}\text{O}$ の変化を図 1 左、 $\delta^{17}\text{O}$ - $\delta^{18}\text{O}$ クロスプロット (Three-isotope plot) を右に示す。左図からわかるように O_2 - N_2 及び O_2 - Ar 気体は O_2 分圧の低下に伴って $\delta^{17}\text{O}$ が大幅に上昇した。また、 O_2 - N_2 気体に対して O_2 - Ar 気体の方が大きな変化を示した。これらの傾向は先行研究と同様であったが、先行研究では線形関係であったものが本研究では二次曲線関係となった。本研究で新たに調べた O_2 - Ne 及び O_2 - He 気体については、 O_2 単体での同位体組成に対して有意な変化は認められなかった。 $\delta^{17}\text{O}$ と $\delta^{18}\text{O}$ は混合させる気体によらずほぼ同一直線上にプロットされた (図 1 右)。ただし先行研究では、この回帰直線の傾きが 2.2 であったのに対して本研究では 3.5 とより高い値が得られた。

表は、 O_2 - N_2 混合気体中の O_2 分圧に対する、各 O_2 同位体分子のイオン化効率 (感度) の変化を示している。イオン化効率は Dual-Inlet 内のガス圧に対する m/z 32 の信号強度の比として求めた。いずれの同位体分子も分圧の低下、すなわち干渉気体の相対的な増加に伴って、イオン化効率が上昇していることが認められる。また、 m/z 33 の分子が最も上昇が大きく、 m/z 32 が最も小さいことがわかる。これは、33/32 の変化を示す $\delta^{17}\text{O}$ が上昇し、その上昇率は 34/32 の変化を示す $\delta^{18}\text{O}$ よりも大きくなったことを意味し、本研究で得られたみかけの同位体組成変化の成因であることを示している。

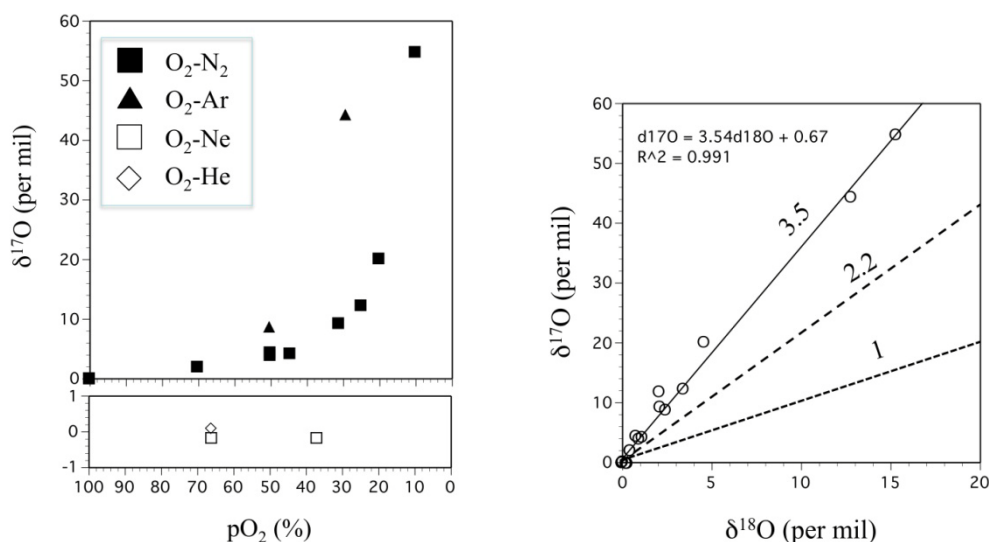


Fig. 1. Left: $\delta^{17}\text{O}$ variation relative to partial pressure of O_2 of gas mixture prepared from identical O_2 gas. Right: $\delta^{17}\text{O}$ - $\delta^{18}\text{O}$ cross plot for results shown in the left. Solid line is the linear regression of this study and a slope of 3.5 is obtained. Dashed and dotted lines represent linear regression obtained by Abe and Yoshida (2003) using MAT252 mass spectrometer and 1:1 variation, respectively.

Table. Relative variation of intensities for m/z 32, 33 and 34 to partial pressure of O₂ in O₂-N₂ mixture. Note that ³²O₂ and ³³O₂ represent single charged ions of ¹⁶O-¹⁶O and ¹⁷O-¹⁶O molecules, respectively. While ³⁴O₂ implies single charged ions of ¹⁸O-¹⁶O and ¹⁷O-¹⁷O molecules as a same manner, it represents mostly ¹⁸O-¹⁶O molecules since it composes 99.3% of total intensity.

	pO ₂ : 100	70.2	50.1	31.2	20.1	10.1
normalized sensitivity of ³³ O ₂	1	1.127	1.253	1.442	1.685	2.221
normalized sensitivity of ³⁴ O ₂	1	1.126	1.249	1.431	1.660	2.138
normalized sensitivity of ³² O ₂	1	1.125	1.248	1.428	1.652	2.105

これらの原因として、以下の三つの可能性が考えられる。

- 1) 干渉気体がイオン化室内での二価イオンの生成を抑制し、結果として計測される一価イオンの信号強度が上昇する、
- 2) 干渉気体が O₂ 分子のフラグメントイオン生成を抑制する、
- 3) イオン—分子反応、すなわち O₂—干渉気体間の電子交換によって O₂ のイオン化効率が高まる。

1) を調べるため、O₂ 分圧の変化に対する m/z 33 とその二価イオンである m/z 16.5 を計測した。先に記したように m/z 33 の信号強度は O₂ 分圧の低下に伴って、m/z 32 に対して相対的に増加する。同様に m/z 16.5 も増加するものの、16.5/33 (二価／一価) は減少傾向を示さずほとんど変化が見られなかった。従って、二価イオン生成が抑制されることはないと思なせる。

また、同様にして 16/32 及び 17/33、18/34 を調べたところ、計測された同位体組成の変化を説明できるほどのフラグメント化の抑制傾向は認められなかった。

以上より、イオン分子反応に伴う同位体効果によって本研究の結果が説明できると考えられる。¹⁷O-¹⁶O 分子が ¹⁸O-¹⁶O や ¹⁶O-¹⁶O 分子に比べて高いイオン化効率を持つ理由は明らかにはなっていないため、今後のさらなる検討が必要となる。また、本研究では先行研究と異なり、分圧に対する同位体組成の変化が二次曲線関係となり、また、 $\delta^{17}\text{O}-\delta^{18}\text{O}$ クロスプロットの傾きがより大きくなった。Abe and Yoshida (2003) で用いられた MAT252 と本研究の Delta Plus は原理的には同一であるが、イオン化室の構造やそれに伴う排気速度の違いがあるため、イオン化効率は一般に前者の方が高い。これらの違いが見かけ上の同位体組成変化に与える影響については、今後さらに他の機種を用いた測定を行うことで支配要因を確認することが必要となる。

質量非依存同位体分別過程理論化の試みとその地球惑星科学的意義

1960 年代後半から 1970 年代にかけて Clayton や Onuma らによって地球外物質 (CAI 隕石) 中の酸素同位体組成が MDF に従わないことが発見されて以降、多くの測定が行われてきており、太陽系物質の酸素同位体異常 ($\Delta^{17}\text{O} : \delta^{17}\text{O} - 0.52\delta^{18}\text{O}$) は -40‰ ~ +90‰ と広い幅を持つことがわかっている。太陽系の中でこれらの酸素同位体異常をいかにしてつくるかは未解明の問題である。先行研究では光イオン化過程がこの原因と指摘されているもの

の理論的な同位体効果に関する議論は未だに十分ではない。そこで量子力学に基づく計算を行い、光吸収断面積を正確に求め、光イオン化過程による同位体効果を定量的評価を試みる。

本研究では O_2 分子に紫外線が当たり、二つの O 原子に解離する反応 $O_2 + h\nu \rightarrow O + O$ の、シューマン・ルンゲ帯（連続吸収 125-175 nm, バンド吸収 175-200 nm）の光吸収断面積を第一原理計算によって求めた。まず、 O_2 のポテンシャル曲面を計算しシューマン・ルンゲ帯に相当する $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ の遷移に対して、Heller の方法を用いて光吸収断面積を求めた。具体的には、基底状態の波動関数 $\phi(x)$ と基底状態から励起状態への遷移双極子モーメント $\mu(x)$ を求めた。これらを掛け合わせて光吸収直後の波束 $\psi(x, t=0) = \mu(x) \cdot \phi(x)$ を得た。これを励起状態のポテンシャル曲面上で時間発展させ、自己相関関数 $A(t) = \langle \psi(x, t=0) | \psi(x, t) \rangle$ をフーリエ変換し、波長の関数として光吸収断面積を得た。また、酸素分子の基底状態の振動励起及び回転励起を考慮して光吸収断面積を求めた。これらの計算で求めた光吸収断面積と実験値を比較し、絶対値は異なるものの、125-175 nm の連続吸収、175-200 nm のバンド吸収の形状と構造がよく再現されていることを確認した(図2)。また図2に示すように、バンド吸収について同位体分子種ごとの吸収断面積は質量の差に相当する波長シフトが認められ、吸収断面積の振動の形が異なることが明らかになった。

求めた吸収断面積を用いて、光解離係数を次式によって計算した。

$$J_i(\nu) = \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} I(\nu) \phi(\nu) \sigma(\nu) d\nu$$

ここで、 I は光の強度、 ϕ は解離の量子収率、 σ は吸収断面積、 $\phi=1$ と仮定する。

太陽光の強度として 6000 K の黒体輻射を仮定し、300 km より上空の O_2 による吸収を考慮した。海水と同一の酸素同位体比を初期値とし、単位時間に光解離により生じる酸素原子の同位体組成を見積もったところ、1000 K 以上では正の $\Delta^{17}O$ 、800 K 以下ではほぼ MDF

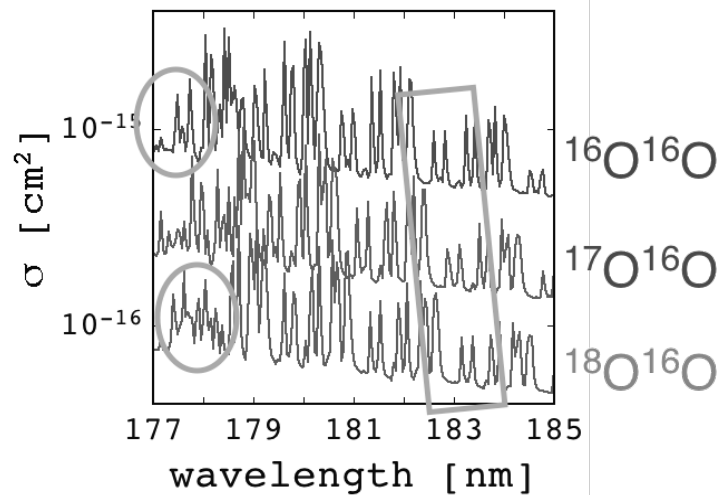


Fig. 2. Photon absorption cross-section for oxygen molecule obtained by ab initio calculation. Note that cross-sections for ^{16}O - ^{16}O and ^{17}O - ^{16}O molecules are amplified 10 and 3 times for visualization, respectively.

を意味する $\Delta^{17}O=0$ を示した。また、1000 K 以上では $\delta^{17}O$ は $\delta^{18}O$ より大きな値となり、上述の質量分析計内の同位体効果と同様の傾向を示した。一方、従来の地球外物質や成層

圏オゾンの測定では $\delta^{17}\text{O}=\delta^{18}\text{O}$ であり、本研究で得られた MIF では一意に説明することはできない。このことは、天然における MIF には光イオン化とは異なる過程が独立して存在するか、または本研究で得られた MIF (>1) と MDF ($=0.5$) の複合過程によるものと示唆される。

まとめ

本研究では、酸素分子の電子イオン化過程において、質量非依存同位体分別が生じることを実験的に明らかにし、イオン—分子間の相互作用がその原因であることを示した。また、光イオン化過程における同位体分別で同じく質量非依存性があることを量子力学計算に基づいて証明した。いずれの場合も、 $\delta^{17}\text{O}$ の変化が $\delta^{18}\text{O}$ のそれよりも大きくなり、これまでの地球惑星科学研究では認められていない結果が得られた。今後さらに研究を進め、地球外物質や成層圏オゾンなどの測定結果を定量的に説明するための体系的な理論作りを行う必要がある。

口頭発表

阿部 理ほか. 酸素分子が電子衝撃によってイオン化されるときに生じる質量非依存同位体効果.
地球惑星科学連合大会, 千葉, 2009年5月16-21日.

Abe O. et al. Mass independent isotope fractionation of molecular oxygen during electron ionization. The Meteoritics Society 72nd Conference, Nancy, France, 13-18 July 2009.

Yamada A. et al. Quantum Chemical Calculations on Photo-dissociation; Isotope Effect of the Rotational Levels of the Ground State O_2 Molecules with Relevance to Exotic Oxygen in Lunar Metals”, 41st Lunar and Planetary Science Conference, The Woodlands, TX, USA, 1-5 March 2010.

Yamada A. et al. Isotope effect on O_2 photo-dissociation and its relevance to Earth wind. The Fifth International Symposium on Isotopomers, Amsterdam, The Netherlands, 21-25 June 2010.