

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

名古屋大学 阿部 理

熱力学的平衡状態にある系の化学反応および蒸発、凝縮、表面吸着等の動力的過程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、質量依存同位体分別と呼ばれる。一方、質量に依存しない質量非依存同位体分別が近年、始源的隕石や成層圏オゾンの同位体比分析によって見出され、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。質量非依存同位体分別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、混合比に応じ質量依存同位体分別則に従わない同位体比の変化を示すことを見出し、質量分析計のイオン化法の一つである電子衝撃（電子イオン化）によっても質量非依存同位体分別が起こりうる可能性を報告した。

本研究では、気体種と混合比を様々に変えた酸素混合気の酸素同位体比の測定を通して、電子衝撃による気体のイオン化に伴う質量非依存同位体分別の実証とその理論化を試みた。

我々の先行研究でも示したように、窒素またはアルゴンと混合させた酸素の同位体比は、酸素分圧の低下に伴って $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ のいずれも上昇し、両者の変化率は質量依存同位体分別則に従わない結果となった。今回新たに測定を行った、ネオン及びヘリウムとの混合気中の酸素同位体比については、酸素単体での同位体比に対して有意な変化が見られず、気体種によって同位体分別が異なるという興味深い知見を得る事ができた。

観測された同位体分別の原因を調べるため、酸素の同位体分子 (m/z 32, 33, 34) のイオン化効率を求めたところ、窒素やアルゴン等の干渉気体の分圧上昇に伴って、酸素分子のイオン化効率が上昇している事が明らかとなり、その上昇率は質量ではなく存在度に依存することがわかった。すなわち、最も存在度の小さい $^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ 分子が最もイオン化効率の上昇が大きく、最も存在度の大きい $^{16}\text{O}_2$ 分子が最も上昇率が低くなった。イオン化効率が変わる理由として 1) 二価イオン生成の抑制、2) フラグメントイオン生成の抑制、及び 3) イオン-分子反応、が考えられる。前二つについては同時に計測した二価イオン及びフラグメントイオンの存在度から否定できるためイオン-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ことがわかった。

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。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。