

NO<sub>3</sub> ラジカルと硫化物の大気反応(広島市立大学・情報科学部<sup>1</sup>, California State University<sup>2</sup>, 京都大学・工学研究科<sup>3</sup>)中野 幸夫<sup>1</sup>, 石渡 孝<sup>1</sup>, Simone Aloisio<sup>2</sup>, 川崎 昌博<sup>3</sup>

## 【序論】

大気中に硫黄を含む化合物が放出されると、段階的な酸化過程を経て硫酸やメタンサルホン酸などを形成し、最終的にエアロゾルや雲の凝集核を形成することが知られている。実際に大気中のエアロゾルの組成を調べると硫酸由来の成分は40%弱を占めると言う報告もある。このため含硫黄化合物の大気酸化過程を理解することは重要であるが、未だ解明されていない点もある。

そこで本研究では、時間分解型キャビティリングダウン分光法 (TR-CRDS) を用いて、NO<sub>3</sub> ラジカルと硫化ジメチル (DMS, CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>) の反応速度の高精度な測定を行った。DMS は自然起源により放出される含硫黄化合物の中で最も放出量が多く、昼間は OH ラジカル、夜間は NO<sub>3</sub> ラジカルにより酸化されると考えられている。NO<sub>3</sub> ラジカルと DMS の反応はその重要性のため、これまでに多くの研究報告がある。しかしながら、その反応の測定の困難さ故に、それぞれの報告において速度定数やその温度依存性に対する結果の異なっているものがある。その結果のばらつきは大気循環モデルの正確さや精度に影響するため、本研究の結果は大気循環モデル計算の正確さの向上や高精度化に貢献できるものと考えられる。

## 【実験】

本研究では TR-CRDS 法を用いて、NO<sub>3</sub> ラジカルと DMS との反応測定を行った。その測定の際に用いた TR-CRDS 法の装置を図 1 に示した。装置には 2 台のパルス発振 Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーを用いている。一台は光分解用レーザーとして用い、このレーザーからの第 4 高調波 (266 nm) により N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を分解し、NO<sub>3</sub> ラジカルを反応管内に生成させた。レーザー光分解によって反応管内に生成した NO<sub>3</sub> ラジカルは、もう一台のパルス発振 Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの出力を色素レーザーにより波長変換を行い 662 nm のレーザー光を出力させて、その波長での NO<sub>3</sub> ラジカル吸収 (B<sup>2</sup>E' X<sup>2</sup>A<sub>2</sub> バンド) を用いて NO<sub>3</sub> ラジカルの濃度を検出した。遅延時間を置いて、この光分解用レーザーと検出用レーザーの 2 台のレーザーを発振させることにより、その遅延時間における NO<sub>3</sub> ラジカル濃度を決定することができる。その遅延時間を変化させて測定を行うことにより、反応によって減少する NO<sub>3</sub> ラジカルの濃度の時間変化を得ることができる。このような手順により、反応速度定数の決定を行った。

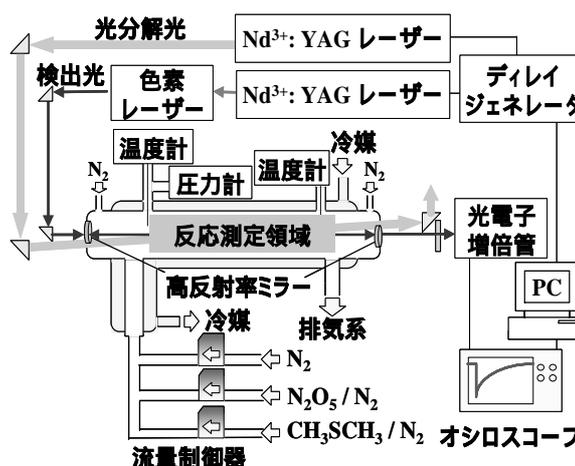


図 1 NO<sub>3</sub> ラジカルと DMS との反応測定に用いた TR-CRDS 法の装置

## 【結果と考察】

測定結果の一例として、NO<sub>3</sub> ラジカルの減衰曲線を図 2 に示した。図より、DMS が反応系に存在する時は、NO<sub>3</sub> ラジカルと DMS との反応により、NO<sub>3</sub> の減衰が速くなっていることがわかる。以上のような実験を DMS の濃度を変えながら行うことにより、NO<sub>3</sub> ラジカルと DMS の反応の速度定数を決定することができた。決定した速度定数の値は NASA/JPL や IUPAC による推奨値の 1.3 倍ほど大きい値であり、最近に報告された Daykin らの測定結果と非常によい一致を示した（表参照）。

また、温度を変化させて反応速度の決定を行い、反応の温度依存性について調べた。その結果を図 3 に示した。本研究で得られた結果は、Dlugokecky らに提案されている負の温度依存性と支持するものとなった。

また、反応の圧力依存性の実験による検証や分子軌道計算による反応機構の検討等も行った。紙面の関係上、これらの結果の詳細は実際の発表において報告する。

これらの実験により決定した値から、NO<sub>3</sub> ラジカルと DMS の反応が大気中における DMS の酸化過程にこれまで考えられている以上の大きな影響を与えていることが明らかになった[1]。

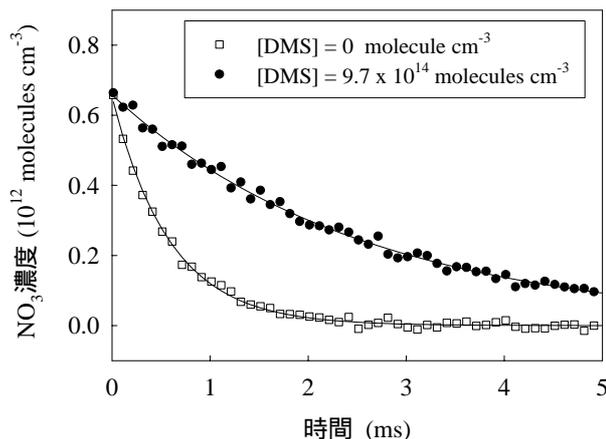


図 2 TR-CRDS 法の装置を用いて測定された NO<sub>3</sub> ラジカル濃度の時間変化

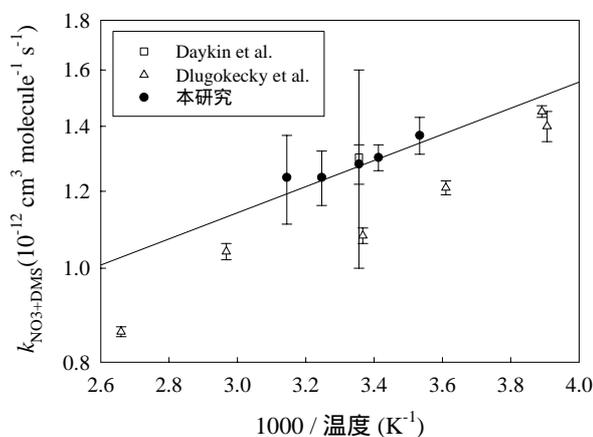


図 3 NO<sub>3</sub> ラジカルと DMS の反応速度定数の温度依存性

表 室温における NO<sub>3</sub> + DMS 反応速度定数

実験方法	反応系の全圧 (Torr) / diluent gas	$k_{\text{NO}_3+\text{DMS}}$ ( $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	参考文献
Relative rate method	735/air	$0.99 \pm 0.02^a$	Atkinson et al. [1994]
Molecular modulation	20/N <sub>2</sub>	$1.0 \pm 0.2$	Tyndall et al. [1986]
FP with visible absorption	50 - 400/He	$0.75 \pm 0.05$	Wallington et al. [1986]
FP with visible absorption	50 - 100/N <sub>2</sub>	$0.81 \pm 0.13$	Wallington et al. [1986]
Flow tube with LIF	0.5 - 4.5/He	$1.05 \pm 0.13$	Dlugokencky et al. [1988]
LFP with visible absorption	19 - 500/N <sub>2</sub> , Air	$1.3 \pm 0.3$	Daykin et al. [1990]
LFP with CRDS	20 - 200/N <sub>2</sub>	$1.28 \pm 0.06^b$	本研究

FP, LFP, LIF, CRDS はそれぞれ Flash Photolysis, Laser Flash Photolysis, Laser-Induced Fluorescence and Cavity Ring-Down Spectroscopy を示す。 <sup>a</sup> 論文において報告された反応速度比  $k(\text{NO}_3 + \text{CH}_3\text{SCH}_3)/k(\text{NO}_3 + \text{trans-2-butene}) = 2.55 \pm 0.05$  を新たに決定された  $\text{NO}_3 + \text{trans-2-butene}$  の反応速度  $k(\text{NO}_3 + \text{trans-2-butene}) = 3.89 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を用いて再解析した値。

【参考文献】 [1] Y. Nakano et al, *Journal of Physical Chemistry A*, **110** (23), 7401-7405 (2006)