

I($^2P_{3/2}$)と NO₃ の反応速度の圧力依存性と温度依存性に関する研究

(広島市大院・情報科学) ○定森 健悟, 中野 幸夫, 石渡 孝

【序論】

近年、地球温暖化に影響をもたらす重要な物質の一つとして、ヨウ素エアロゾルが注目を集めている。大気中のヨウ素エアロゾルは、大気中に放出されたヨウ素化合物が光分解され、ヨウ素原子となり、このヨウ素原子が大気中で酸化されることにより生成されるヨウ素酸化物を凝集核として大気中で生成される。このエアロゾル生成過程において生成されるヨウ素原子は、対流圏オゾン破壊サイクルにも関わるため、対流圏オゾン濃度にも影響を及ぼす。このように、ヨウ素原子は対流圏における様々な大気反応にかかわるため、大気において重要な化学種である。

2004年に、Saiz-Lopezらは、大気観測による一酸化ヨウ素 (IO) の大気濃度の日変化の測定結果を報告した[1]。IOの生成過程には太陽光が不可欠であるため、IOはこれまで夜間では存在しないと考えられていた。しかし、彼らは、夜間大気においてIOが存在することを観測し、そのIOの濃度が硝酸ラジカル (NO₃) の濃度と相関があることを報告した。ここで、NO₃は人為起源の窒素酸化物から生成する大気中における強力な酸化剤であり、太陽光によって光分解されるため、夜間にしか存在しない物質である。彼らは、このような夜間のIO生成はNO₃とヨウ素化合物が反応することによって起こると提案した。彼らの報告により、NO₃とヨウ素化合物の反応に関する研究もその重要性が見直されてきた。NO₃とヨウ素化合物の反応測定を実験室において行うと、副反応として次に示したNO₃とヨウ素原子 (I) の反応が起こってしまうことが多くある。



しかしながら、このNO₃とIの反応であるが、これまでに3件の速度定数の報告があるが、それぞれの研究においてその報告値が異なっている。表にNO₃+Iの速度定数のこれまでの報告値をまとめた。これらの報告において報告値が一致しない理由としては、スピン軌道励起状態のI($^2P_{1/2}$) (以下I*とする) と基底状態のI($^2P_{3/2}$) (以下Iとする) の区別をせずに測定を行っていたためである可能性がある。そこで、本研究では、I*がほとんど存在せず、I*による他の化学種への影響を無視することができる実験条件を設定し、IとNO₃の反応速度測定を行った。

表 NO₃+Iの速度定数のこれまでの報告値

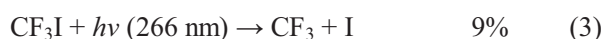
$k_{\text{NO}_3+\text{I}}$ /cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹	Authors
4.5×10^{-10}	Chambers [2]
1.0×10^{-10}	Dillon [3]
no reaction	Lancar [4]

【実験】

本研究では、NO₃+Iの測定において、高感度にラジカル濃度検出が行え、実時間分解測定が可能な装置である時間分解型キャビティリングダウン分光法を用いた。図1にこの装置図を示す。

【結果と考察】

NO₃とI原子はそれぞれN₂O₅とCF₃Iを266 nmのパルスレーザーで光分解することで得た。このとき生成したヨウ素原子の内、IとI*はそれぞれ9%と91%である。



I*をIに失活させるために大過剰のO₂を反応管内に流入した。



このときI*濃度は1 μs程度で光分解直後の1%程度となるため、I*の影響は無視できる実験条件になっている。このような実験条件において、662 nmの検出用レーザーを用いて、NO₃の吸収を検出することでNO₃濃度の時間変化を測定した。図2にNO₃濃度の時間変化を示した。図2の実線は、起こりうる重要な反応をすべて考慮した化学反応シミュレーションを用いて、実験で得られたNO₃濃度の減衰をシミュレーションが再現するようにNO₃+Iの速度定数を最適化した結果である。そのような解析を行った結果、決定されたNO₃+Iの速度定数の値は2.8 × 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹であった。また、圧力依存性と温度依存性についても調べた。この結果の詳細については実際の発表にて説明する。

本研究において決定された速度定数の値はChambersらの約16分の1、Dillonらの約4分の1程度となり、過去の報告値と異なっていた。この結果は、夜間のヨウ素化合物の反応の研究の高精度化および発展に貢献するものである。

【参考文献】

- [1] A. Saiz-Lopez *et al.*, *Geophys. Res. Lett.* **2004**, *31*, L04112
- [2] R.M. Chambers *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 3321
- [3] T.J. Dillon *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, *10*, 1540
- [4] L.T. Lancar *et al.*, *Chemical Physics Letters*, **1991**, *177*, 554

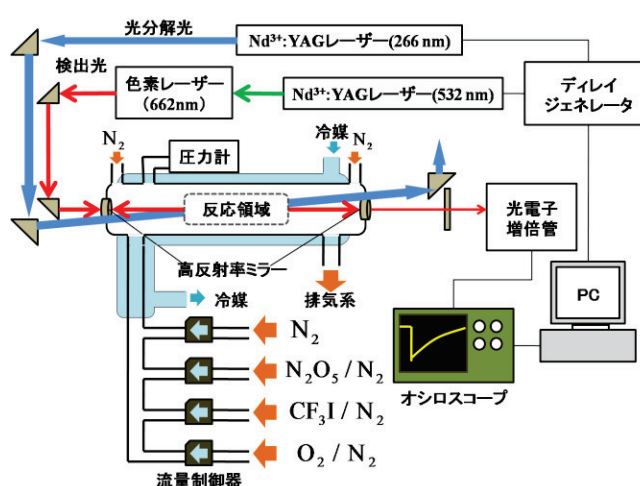


図1 NO₃+Iの反応の測定に用いた時間分解型キャビティーリングダウン分光装置

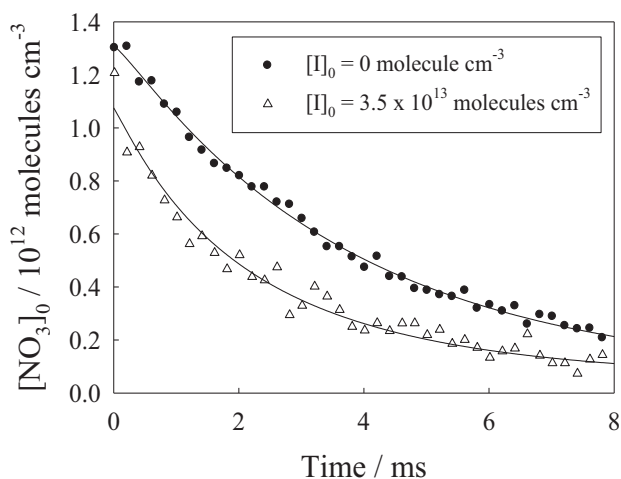


図2 全圧 100 Torr ([N₂] / [O₂] = 19 / 1), 298 K における NO₃ 濃度の時間変化