

キャビティリングダウン分光法による N₂O₅熱分解反応速度の測定

(名大院理、名大太陽地球環境研) ○中山 智喜、井出 智幸、高橋 けんし、松見 豊

【序】人為・自然活動により大気中に放出されたNO_x(NO+NO₂)は、昼間、主にNO₂とOHとの反応により生成したHNO₃の湿性・乾性沈着により大気中から除去されることが知られている(図1左)。



一方、夜間は、N₂O₅のエアロゾル表面上でのH₂Oとの反応が、NO_xの消失過程として重要な寄与を持つと考えられている(図1右)。



N₂O₅は、夜間、以下の反応により生成する。



また、N₂O₅は熱分解反応によりNO₃を再生する。



本研究では、夜間のNO_x化学を理解する上で重要な反応の1つであるN₂O₅熱分解反応の速度定数の測定を行った。従来、N₂O₅熱分解反応の計測においては、N₂O₅を化学イオン化質量分析法[1]、もしくはFT-IR[2]により検出し、反応(5,6)が平衡状態にある条件下で、NOを添加してNO₃を取り除き、N₂O₅の時間減衰を観測する方法等が用いられてきた。しかし、温度が高くなると平衡がNO₂+NO₃側に偏ることから、N₂O₅を検出するこれまでの手法では、高温領域の速度定数の測定は困難である。そのため、大気圧条件下では、293 – 323 K[1]、および263 – 304 K[2]での報告がなされているのみである。本研究では、NO₃をキャビティリングダウン(CRDS)法により検出し、314–348 Kの温度領域におけるN₂O₅熱分解反応の速度定数を決定した[3]。

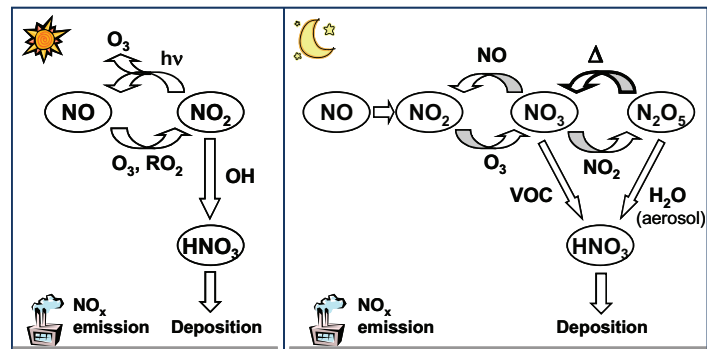


図1. 昼間(左)および、夜間(右)におけるNO_xの化学変質過程

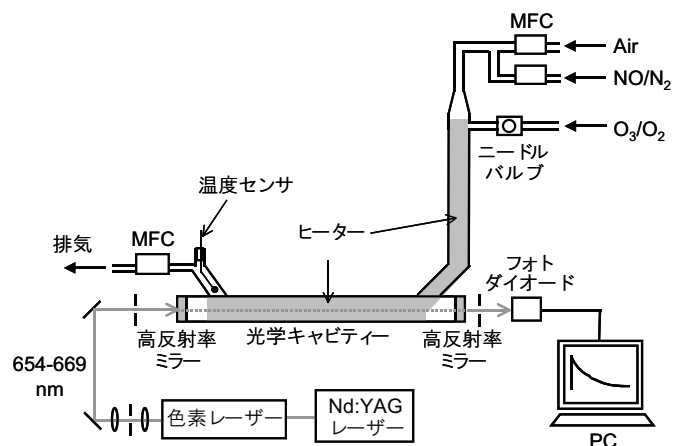


図2. 実験装置の概略図

【実験】本研究では、NO/O₃反応系において生成したNO₃をCRD分光法により検出した。図2に実験装置の概略図を示した。実験では、反応セルの温度を314 – 348 Kの温度範囲で変化させ、NO₃生成量の温度依存性の測定を行った。NOにO₃を添加し、生成したNO₃を662 nm付近の吸収を利用したCRDS法により検出した。YAGレーザー励起の色素レーザーにより発生させた662 nm付近のレーザーパルスを2枚の高反射率ミラー(反射率>99.995%)で構成した光学キャビティ(ミラー間隔:69 cm)へ注入し、もう一方のミラーから漏れ出した光を検出した。漏れ出し光の強度は、指数関数的に減衰する。キャビティ内に、検出光を吸収する物質が存在すれば、漏れ出し光の減衰の時定数(リングダウンタイム)が短くなることを利用し、CRDSスペクトルを得た。得られたNO₃およびO₃のCRDスペクトルの例を、図3に示した。CRDSスペクトルと参照スペクトルを比較することにより、各反応温度において生成したNO₃の濃度を決定した。実験は、すべて大気圧条件下で行った。

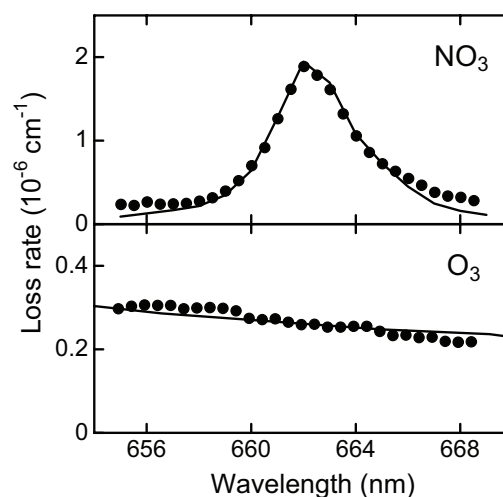


図3. 得られたNO₃およびO₃のCRDスペクトル(点)と参照スペクトル(線)(T = 334 K)

【結果と考察】NO/O₃反応系において生成したNO₃をCRDS法により高感度に検出し、参照スペクトルと比較することにより、その濃度を得た。NO₃の生成量の温度依存性は、主にN₂O₅熱分解反応(6)の温度依存性により決定されることから、反応モデル計算を行い、各温度において観測されたNO₃濃度を再現するN₂O₅熱分解反応の速度定数を決定した。得られた結果を過去の報告値と共に図4に示した。本研究で得られた結果と過去の報告値を合わせ、大気圧条件下でのN₂O₅熱分解速度の温度依存性 $1.36 \times 10^{15} \exp(-11130/T) \text{ s}^{-1}$ (263 K ≤ T ≤ 348 K)を得た。本研究では、NO₃を高感度に検出することにより、大気圧条件下での測定がなされていない温度領域での反応速度計測に成功した。より広い温度範囲で反応速度データを決定することにより、反応速度定数の温度依存性の高精度な見積もりが可能となった。

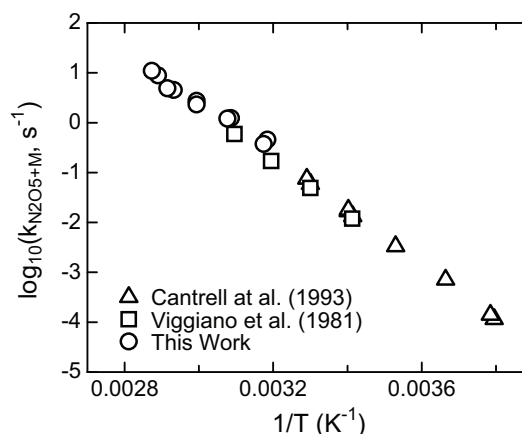


図4. 大気圧条件下におけるN₂O₅熱分解反応の速度定数の温度依存性

[参考文献]

- [1] Viggiano et al., *J. Chem. Phys.*, **74**, 6113 (1981), [2] Cantrell et al., *J. Phys. Chem.*, **97**, 9141 (1993), [3] Ide et al, *Int. J. Chem. Kinet.*, **40**, 679 (2008).