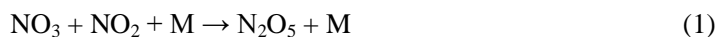


NO₃ ラジカルと NO₂ の反応速度の圧力・温度依存性

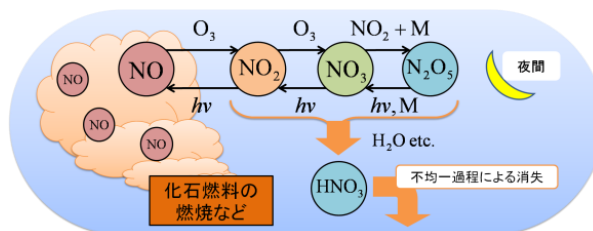
(広島市大院・情報) ○定森 健悟, 中野 幸夫, 石渡 孝

【序】

NO_x(NO、NO₂)は、成層圏・対流圏のオゾン濃度に影響を及ぼす重要な物質である。NO_xの大气中における反応スキームを図1に示す。NO_x濃度に影響を与える反応に以下のNO₃ラジカル(硝酸ラジカル)とNO₂(二酸化窒素)の反応がある。



大气中のNO_xの影響を見積もるには反応(1)の反応速度定数 k_1 が正確に決定されることが重要である。NASA/JPL や IUPAC の提供している大気化学反応のデータベースにおける k_1 の推奨値を表1に示す。表1に示されたように、 k_1 の報告値は一致していない。2000年のBurkholderら[1]の報告の中でも、全圧20-800 Torrにおける k_1 の値はNASA/JPLの推奨値より実際は10-40%高い可能性があるということが指摘されている。その原因に、反応(1)の測定を行う際に副反応として起こる反応(2)の反応速度定数 k_2 の報告値が、表1に示すようにばらついていることが影響している可能性が考えられる。

図1 大気中におけるNO_xの反応スキーム

そこで、本研究では、反応(2)の影響の小さい条件で実験・解析を行い、 k_1 の決定を行った。また、その値を用い k_2 も決定し、それらの値の圧力・温度依存性の調査、過去の報告値と比較も行った。

表1 本研究で決定された298 K、500 Torrにおける k_1 、 k_2 の値とBurkholderらおよびデータベース(NASA/JPL、IUPAC)の値

	$k_1 / \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_2 / \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
NASA/JPL	1.13×10^{-12}	2.48×10^{-12}
IUPAC	1.33×10^{-12}	1.52×10^{-12}
Burkholder <i>et al.</i>	NASA 値より 10-40% 大	3.26×10^{-12}
This work	$(1.38 \pm 0.10) \times 10^{-12}$	$(2.65 \pm 0.30) \times 10^{-12}$

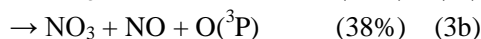
【実験】

本研究では、以下の二つの実験を行った。

- ・実験1 NO₂O₅/NO₂/N₂/266 nm系における k_1 の決定
- ・実験2 NO₂/N₂/355 nm系における k_2 の決定

【実験1とその結果】

本研究では、時間分解型キャビティリングダウン分光法を用いて、 k_1 の決定を行った。装置を図2に示す。図2の反応領域にN₂O₅を流入し、266 nmのパルスレーザー光分解によってNO₃を生成した。その光分解反応を反応(3)に示す。



反応(3)の後、662 nm の検出用レーザーを用いて生成した NO₃ の吸収を検出し NO₃ 濃度の時間変化を測定した。NO₃ の存在下において既知の濃度の NO₂ を反応領域に流入した。測定は NO₃ の初期濃度に対して NO₂ 濃度が大過剰の擬一次条件で行った。図 3 に NO₃ 濃度の時間変化の測定結果の例を示す。黒丸は NO₂ を流入したとき、黒三角は NO₂ を流入したときである。実線は、それらが一次反応による指数関数的な減衰とみなせる部分を指数関数で再現した結果である。様々な NO₂ 濃度に対し、再現を行うことで得た擬一次反応速度を、NO₂ 濃度に対しプロットし、その傾きから k_1 を決定した。例として、298 K、500 Torr では $k_1 = (1.38 \pm 0.10) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と決定できた。

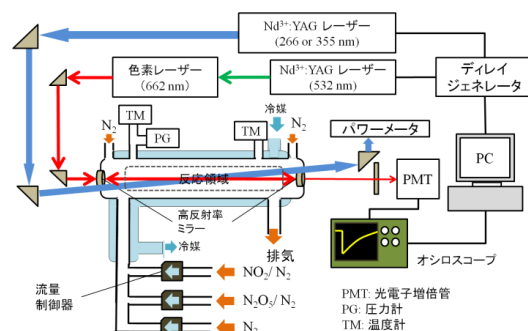
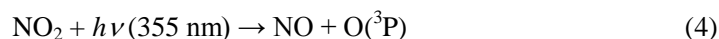


図 2 時間分解型キャビティリングダウン分光法の実験装置図

【実験 2 とその結果】

実験 2 で用いた装置は実験 1 と同様である。図 2 に示された反応領域に NO₂ を流入し、355 nm のパルスレーザーによって NO₂ 光分解した。その光分解反応を反応(4)に示す。



反応(4)の後、実験 1 と同様 662 nm のレーザーによる NO₃ 濃度の測定を行うと、反応(2)による NO₃ の生成が確認された。測定は様々な NO₂ 濃度で行った。

図 4 に NO₃ 濃度の時間変化の測定結果の例を示す。図 4 の実線は、NO₃ 濃度の変化に影響を与える 7 個の反応を自作の化学反応シミュレーションを用いて、実験で得られた NO₃ 濃度の変化をシミュレーションが再現するように k_2 を最適化した結果である。7 個の反応の紹介はここでは省略する。例として、298 K、500 Torr では $k_2 = (2.65 \pm 0.30) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と決定できた。

【考察】

本研究で得られた 298 K、500 Torr における結果を表 1 に示した。本研究で決定された k_1 の値は IUPAC の推奨値に近い値であった。この結果は、Burkholder ら[1] の NASA/JPL の推奨値よりも 10-40% 高いという主張ともよく一致した。また、 k_2 の値は現在の推奨値より高いという結果となり、その点に関して Burkholder らと同じ傾向がみられた。

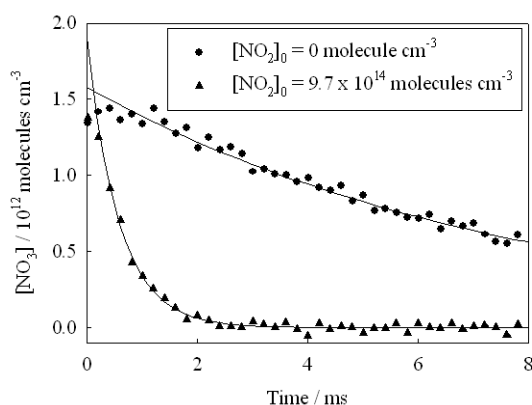


図 3 N₂O₅ / NO₂ / N₂ / 266 nm 系の 298 K、500 Torr における NO₃ 濃度の時間変化

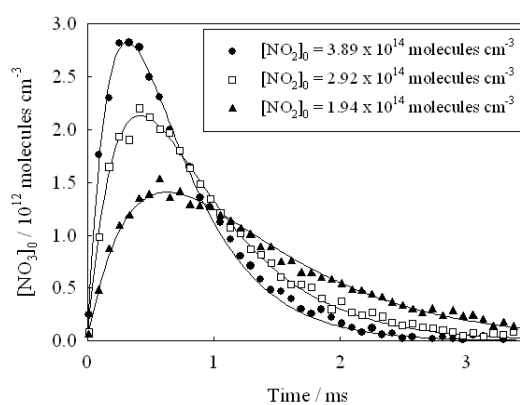


図 4 NO₂ / N₂ / 355 nm 系の 298 K、500 Torr における NO₃ 濃度の時間変化

【参考文献】

- [1] Burkholder *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6752