

## 時間分解型キャビティリングダウン分光法を用いた NO<sub>3</sub> ラジカルと NO<sub>2</sub> の反応速度定数の決定

(東京学芸大・教育学<sup>1</sup>, 広島市大・情報科学<sup>2</sup>)

○中野 幸夫<sup>1</sup>, 定森 健悟<sup>2</sup>, 寶諸 祐一<sup>2</sup>, 石渡 孝<sup>2</sup>

### 【序論】

大気汚染物質としてよく知られている窒素酸化物の主な成分は、一酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>)、硝酸ラジカル (NO<sub>3</sub>)、五酸化二窒素 (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、亜硝酸 (HNO<sub>2</sub>)、硝酸 (HNO<sub>3</sub>) などである。これら窒素酸化物は対流圏オゾンの生成などにかかわるため、大気において、特に重要な化合物として知られている。大気中に存在する窒素酸化物の主な発生源は、自動車などの内燃機関中において酸素原子と窒素分子の反応により生成される NO である。大気中に放出された NO は、その後の段階的に酸化されること、また、これらの窒素酸化物が互いに反応し合うこと、また、他の化合物と反応することにより、様々な窒素酸化物が大気中において存在するようになる。このような窒素酸化物は大気中において、それぞれ重要な役割を持っている。例えば、NO<sub>3</sub> ラジカルは、大気中に放出された硫黄を含む化合物を酸化することにより、最終的にエアロゾルや雲の凝集核を形成に影響する。

本研究では、これらの窒素酸化物同士の反応のうち、NO<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の間で起こる平衡反応に注目した。NO<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の大気での役割を図 1 にまとめた。図 1 に示したように、この反応で生成される N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> はエアロゾル上における不均一反応により、HNO<sub>3</sub> となり、エアロゾルに取り込まれ大気中より窒素酸化物を取り除く作用があるため、この反応は大気の酸化能に影響する反応である。その反応式を以下に示す。

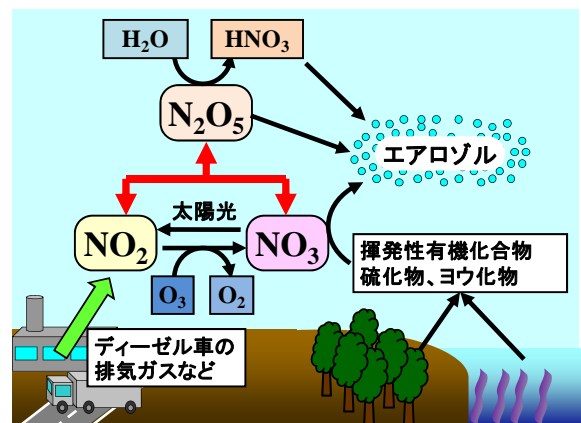


図 1 NO<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の大気中での役割



ここで M は第三体を表わしている。この反応は圧力依存の反応であり、その反応速度定数は以下に示した Tore の式によって表わされる。

$$k_1 = \left( \frac{k_1^{\text{low}} [\text{M}]}{1 + (k_1^{\text{low}} [\text{M}] / k_1^{\text{high}})} \right) F_c \left\{ 1 + \left[ \log \left( k_1^{\text{low}} [\text{M}] / k_1^{\text{high}} \right) \right]^2 \right\}^{-1} \quad (2)$$

ここで、 $k_1^{\text{low}}$  と  $k_1^{\text{high}}$  は低圧限界と高圧限界の速度定数、 $F_c$  は broadening factor と呼ばれる定数である。大気化学反応の反応速度のデータベースを提供している NASA/JPL と IUPAC のそれぞれデータベースにおいて推奨されている  $k_1^{\text{low}}$ 、 $k_1^{\text{high}}$ 、 $F_c$  の値が異なっている。そこで、本研究においては、時間分解型キャビティーリングダウン分光法 (TR-CRDS) を用いて、 $\text{NO}_3$  ラジカルと  $\text{NO}_2$  の反応速度の高精度な測定を行い、 $k_1^{\text{low}}$ 、 $k_1^{\text{high}}$ 、 $F_c$  の値の決定を行った。

### 【実験】

本研究では TR-CRDS 法を用いて、 $\text{NO}_3$  ラジカルと  $\text{NO}_2$  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2に示した。装置には2台のパルス発振  $\text{Nd}^3\text{:YAG}$  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  $\text{N}_2\text{O}_5$  を分解し、 $\text{NO}_3$  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  $\text{NO}_3$  ラジカルは、もう一台のパルス発振  $\text{Nd}^3\text{:YAG}$  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  $\text{NO}_3$  ラジカル吸収 ( $\tilde{\text{B}}^2\text{E}' \leftarrow \tilde{\text{X}}^2\text{A}'_2$  バンド) を用いて  $\text{NO}_3$  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  $\text{NO}_3$  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、 $\text{NO}_2$  との反応によって減少する  $\text{NO}_3$  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。

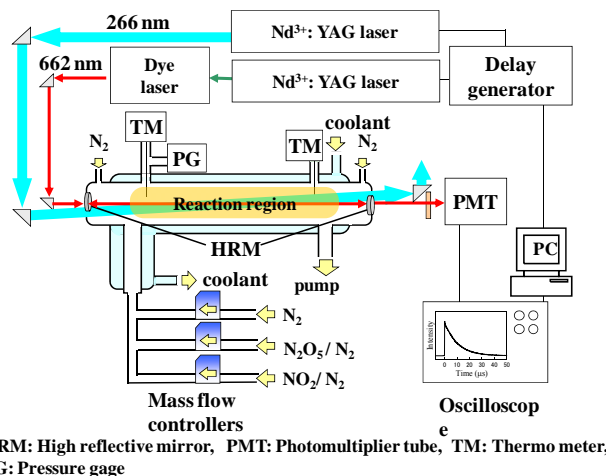


図2  $\text{NO}_3$  ラジカルと  $\text{NO}_2$  の反応測定に用いた時間分解型キャビティーリングダウン分光法測定装置

$\text{NO}_3$  ラジカル濃度を検出した。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  $\text{NO}_3$  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、 $\text{NO}_2$  との反応によって減少する  $\text{NO}_3$  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。

### 【結果と考察】

本研究で得られた  $k_1^{\text{low}}$ 、 $k_1^{\text{high}}$ 、 $F_c$  の値とそれらの NASA/JPL と IUPAC のデータベースにおける推奨値を表に示した。本研究で決定された値は、NASA/JPL の推奨値よりも 10-40% 高く、IUPAC の推奨値に近い値であった。

表  $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$  の反応に対して、本研究で決定された  $k_1^{\text{low}}$ 、 $k_1^{\text{high}}$ 、 $F_c$  の値と NASA/JPL と IUPAC のデータベースで推奨されている値

$k_1^{\text{low}} /$ $10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$k_1^{\text{high}} /$ $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$F_c$	reference
2.0	1.4	0.60	NASA/JPL
3.6	1.9	0.35	IUPAC
3.1	1.6	0.60	This work