

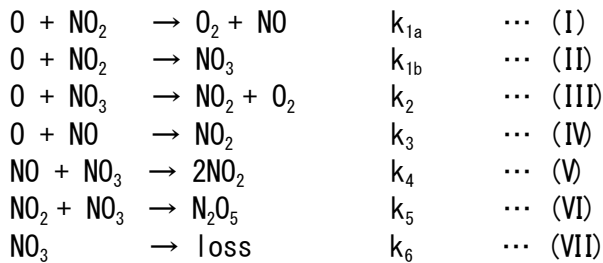
4P002 吸収強度の時間変化からの複合反応システムのパラメータ抽出

(広島市立大学¹, 東京学芸大学²) 津田淳志¹, 福島勝¹, 中野幸夫², 石渡孝¹

Parameter estimation for complex reaction systems from time-resolved absorption intensities
(Hiroshima City Univ.¹, Tokyo Gakugei Univ.²) Atsushi Tsuda¹, Fukushima Masaru¹, Nakano Yukio², Ishiwata Takashi¹

【序】大気汚染、オゾン層破壊、燃焼などの化学反応システムは、多種の化合物が、多岐にわたる反応を通して、その濃度変化が同時に進行する複合反応システムである。この複雑で大規模な化学反応システムを解析するためには、各反応の速度定数などを知ることが必要となる。反応速度定数の決定に際し、従来では、実験的にできるだけ少ない数（できれば1つ）の反応を起こさせて反応解析してきた。しかし、特定の反応のみを起こすことはとても困難であり、これに対し、我々は、数値計算を利用し、限られた情報からシステム全体の変化を解読する手法を試みている。一方、現在、窒素酸化物による大気汚染に關与する化学反応の速度定数は、IUPAC と NASA JPL とから独立して、発表されている。本研究では、大気汚染に代表される窒素酸化物の反応システムを研究対象とし、ある程度反応の数を絞った反応システムから得られたデータに対して、数値解析手法を利用し、システムパラメータの抽出を試み、公表データとの比較を行った。

【反応系、および、解析手法】本研究では NO₂ を含む反応系をパルス光分解し、生成する NO₃ の濃度変化をキャビティリングダウン法により追跡し、その測定データを数値計算手法により解析した。解析は NO₂ の初期濃度、および、全圧を変えて測定した実験データに対して行った。紫外レーザーを用いたため、光分解反応は NO₂ → O + NO である。O と NO の光分解直後の濃度（初期濃度、[O]₀ = [NO]₀）はパラメータとした。光分解後のシステム変化は、以下の 7 つの反応でモデル化した。



このモデルに対し、以下の反応速度式が得られる。

$$-d[\text{NO}_3]/dt = -k_{1b}[\text{O}][\text{NO}_2] + k_2[\text{O}][\text{NO}_3] + k_4[\text{NO}][\text{NO}_3] + k_5[\text{NO}_2][\text{NO}_3] + k_6[\text{NO}_3] \quad \dots (1)$$

$$-d[\text{NO}_2]/dt = k_{1a}[\text{O}][\text{NO}_2] + k_{1b}[\text{O}][\text{NO}_2] - k_2[\text{O}][\text{NO}_3] - k_3[\text{O}][\text{NO}] - 2k_4[\text{NO}][\text{NO}_3] + k_5[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \quad \dots (2)$$

$$-d[\text{NO}]/dt = -k_{1a}[\text{O}][\text{NO}_2] + k_3[\text{O}][\text{NO}] + k_4[\text{NO}][\text{NO}_3] \quad \dots (3)$$

$$-d[\text{O}_2]/dt = -k_{1a}[\text{O}][\text{NO}_2] - k_2[\text{O}][\text{NO}_3] \quad \dots (4)$$

$$-d[\text{O}]/dt = k_{1a}[\text{O}][\text{NO}_2] + k_{1b}[\text{O}][\text{NO}_2] + k_2[\text{O}][\text{NO}_3] + k_3[\text{O}][\text{NO}] \quad \dots (5)$$

$$-d[\text{N}_2\text{O}_5]/dt = k_5[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \quad \dots (6)$$

測定データが NO₃ の濃度（[NO₃]_i, i = 1~n, n: 時間変化のデータ数）に対応するので、本研究では、上記の連立微分方程式 (1)~(6) を 4 次の Runge-Kutta 法で解くことで [NO₃]_i^{cal} を算出し、算出結果を実験値（[NO₃]_i^{exp}）と比較することで、パラメータを決定した。評価には、その差（s_i = [NO₃]_i^{exp} - [NO₃]_i^{cal}）の二乗（残差：S = ∑_{i=1}ⁿ s_i²）を用い、この残差が最小になるよう、システムパラメータ（反応速度定数と O の初期濃度 [O]₀ (= [NO]₀)) を最適化した。最適化手法は、反復解法による非線形最小二乗法を適用した。

【結果】 3つの実験（全圧 500 mTorr、 $[\text{NO}_2]_0 = 3.24, 4.86, \text{および } 6.48 \times 10^{14} \text{ molecules cm}^{-3}$ 、それぞれ、①、②、および ③と呼ぶ）の測定結果に対し、 k_{1a} 、 k_{1b} 、および $[\text{O}]_0$ の3つをパラメータとし（これら以外の定数は固定）、最適化を行った。表1に各反復段階でのパラメータと残差 S の更新値、図1に $[\text{NO}_3]_t$ の測定値、および、パラメータの初期値と最適値による計算値を示す。表から、序盤で残差は大きく減少し、15回以降での収束が確認でき、図1からも最適化が認められる。速度定数の最適値は公表データに近い値となった。

各実験における光分解レーザーが一定であると仮定すると、 $[\text{O}]_0$ は $[\text{NO}_2]_0$ に関係すると考えられ、数値解析から得られた $[\text{O}]_0$ を $[\text{NO}_2]_0$ と比較することは興味深い。これを図2に示したが、今回の実験条件範囲内では両者が完全に比例しているとは言い難い。

さらに、今回の解析では、反応速度定数に比べ、 $[\text{O}]_0$ の最適化の効率が著しく悪い。参考のため、 $[\text{O}]_0$ の初期値を変えて（②の $[\text{O}]_0$ を約2倍）得られた結果を図3に示す。図3からは、この初期値での最適化も十分であると評価でき、これは $[\text{O}]_0$ の測定データへの影響がかなり小さいためと思われる。今後、他の実験条件の解析とも比較し、有益な $[\text{O}]_0$ の評価を検討したい。例えば、図2の縦軸の推定誤差の評価を検討している。

表1 パラメータの反復ステップでの変化

ステップ数	k_{1a} (10^{-12})	k_{1b} (10^{-12})	$[\text{O}]_0^{①}$ (10^{13})	$[\text{O}]_0^{②}$ (10^{13})	$[\text{O}]_0^{③}$ (10^{13})	S (10^{24})
1	10.00	3.00	3.00	5.00	8.00	26.42
2	7.10	1.09	3.00	5.01	7.98	22.66
3	5.57	1.72	3.00	5.02	8.00	3.80
...
17	5.54	1.57	2.99	5.02	7.99	2.43
18	5.52	1.56	2.99	5.02	7.99	2.43

NASA JPL: $k_{1a} = 2.65 \times 10^{-11}$, $k_{1b} = 2.48 \times 10^{-12}$ ($\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

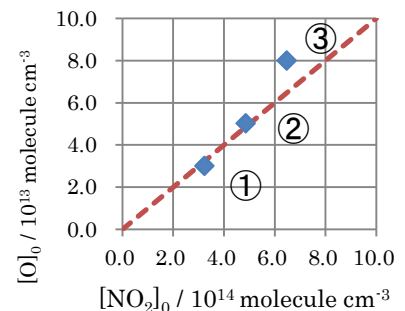


図2 3つの $[\text{NO}_2]_0$ の異なる実験結果に対し最適化された $[\text{O}]_0$ の影響。（破線は比例関係を示す補助線）

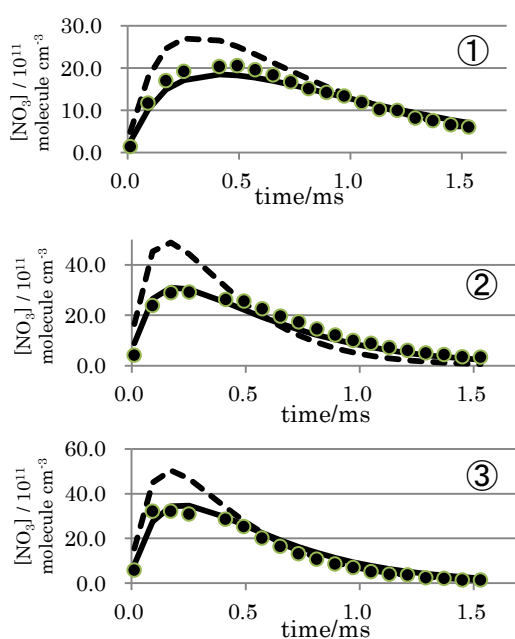


図1 初期値 ① $[\text{O}]_0 = 2.5$ 、② $[\text{O}]_0 = 3.8$ 、③ $[\text{O}]_0 = 5.0$ で解析し、最終的に ① $[\text{O}]_0 = 2.4$ 、② $[\text{O}]_0 = 3.7$ 、③ $[\text{O}]_0 = 5.0$ に最適化（濃度の単位は $\times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-3}$ ）。

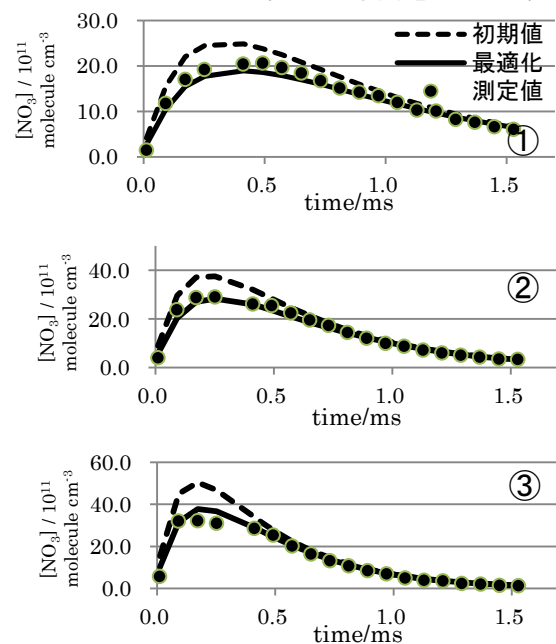


図3 初期値 ① $[\text{O}]_0 = 3.0$ 、② $[\text{O}]_0 = 8.0$ 、③ $[\text{O}]_0 = 5.0$ で解析し、最終的に ① $[\text{O}]_0 = 2.9$ 、② $[\text{O}]_0 = 7.09$ 、③ $[\text{O}]_0 = 5.0$ に最適化（濃度の単位は $\times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-3}$ ）。