

NO₃ ラジカルとヨウ化メチルの反応

(広島市立大学・情報科学部¹, 北海道大学・工学研究科², 京都大学・工学研究科³)

○中野 幸夫¹, 石渡 孝¹, 田地川 浩人², 川崎 昌博³

【序論】

大気中におけるエアロゾル（気相中に浮遊する液体・固体の微粒子）は太陽光や地表からの長波放射を吸収・散乱させるため、地球温暖化を左右する重要な因子の一つである。しかし、エアロゾルの生成過程に関する知見が欠如しているため、その地球のエネルギーバランスの変化量（放射強制力）の見積もりには、地球温暖化に最大の影響を与えていると考えられている CO₂ の放射強制力（1.5 W/m² 程度）に匹敵する±1 W/m² もの不確かさがある。これは、エアロゾルの種類、粒径、総量などをもとに、地球の放射バランスへの影響力を定量的に見積もるのが困難であることに起因し、信頼性のある将来予想を行う上で、エアロゾル生成に関する科学的なデータが必要とされている。

今まで、大気エアロゾル生成には、二硫化硫黄や硫化ジメチル等の含硫黄化合物の光化学反応により生成する硫酸が特に重要であると考えられてきた。ところが、最近、これまでに考えられていなかったエアロゾルの生成過程が報告された。O'Down らによれば、大気中にヨウ素原子（I 原子）や一酸化ヨウ素ラジカル（IO ラジカル）が存在するとヨウ素酸化物を主成分とする大気エアロゾルが大量に生成する[1]。一方、これら I 原子や IO ラジカルはヨウ化アルキル類の太陽光分解やそれに引き続く酸化反応により、大気中に生成されたため、夜間には存在しないと思われてきた。しかし、Saiz-Lopez らは、夜間においても IO ラジカルが存在していることを明らかにした[2]。

本研究は大気中におけるエアロゾルの新たな生成初期過程の解明を目的に、時間分解型キャビティリングダウン分光法（TR-CRDS）を用いて硝酸ラジカル（NO₃ ラジカル）とヨウ化メチル（CH₃I）の反応速度の測定を行った。NO₃ ラジカルは夜間の大気酸化過程において最も重要なラジカルであると考えられているが、ヨウ化アルキル類との反応に関する報告はこれまでにほとんど無い。このような、今まで考慮されなかったヨウ素化合物の夜間における酸化反応が関与するエアロゾルの生成過程や大気中のヨウ素循環に関する考察を行った。また、理論計算により反応機構を検討した。これらの実験と計算結果を比較することにより、実験により提案された反応機構の妥当性の検証もできた。

【実験】

本研究では TR-CRDS 法を用いて、NO₃ ラジカルと CH₃I との反応測定を行った。その測定の際に用いる TR-CRDS 法の装置を図 1 に示した。装置は 2 台のパルス発振 Nd³⁺:YAG レーザーを用いる。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 N₂O₅ を分解し、NO₃ 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 NO₃ ラジカルは、もう一台のパルス発振 Nd³⁺: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 NO₃ ラジカル吸収 ($\tilde{B}^2E' \leftarrow \tilde{X}^2A_2$ バンド) を用いて NO₃ 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 NO₃ 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、反応によって減少する NO₃ 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。

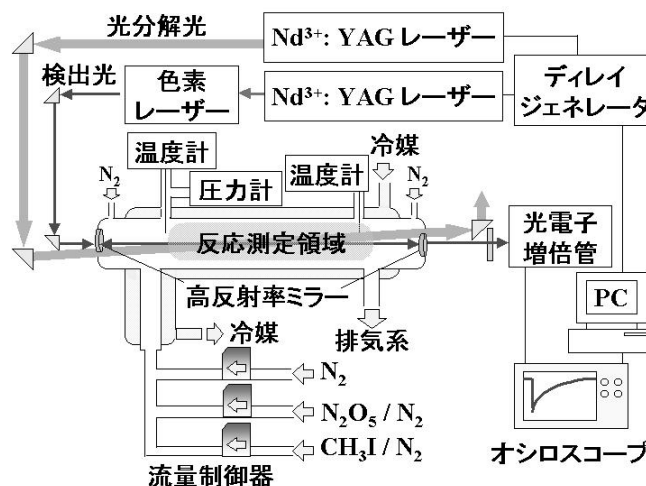


図1 NO₃ ラジカルと CH₃I との反応測定に用いた時間分解キャビティーリングダウン分光法の装置

【結果と考察】

測定結果の一例として、NO₃ ラジカルの減衰曲線を図 2 に示した。図より、CH₃I が反応系に存在する時は、NO₃ ラジカルと CH₃I との反応により、NO₃ の減衰が速くなっていることがわかる。以上のような実験を CH₃I の濃度を変えながら行うことにより、NO₃ ラジカルと CH₃I の反応の速度定数を決定することができた。また、温度を変化させて反応速度の決定を行い、反応速度のアレニウス式を決定し、活性化エネルギーの決定も行えた。

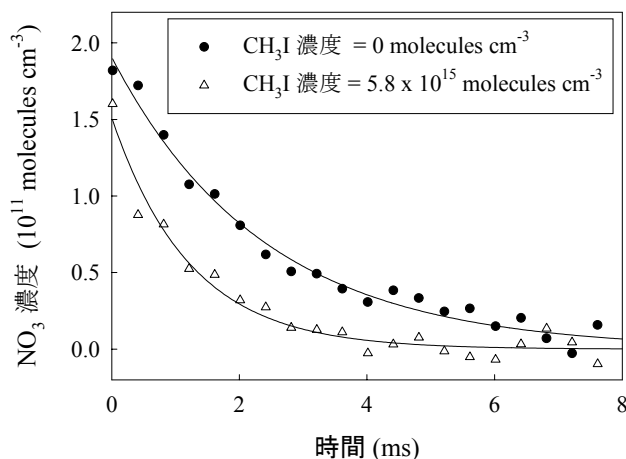


図2 時間分解型 CRD 分光法を用いて測定した NO₃ ラジカルの濃度の時間変化

これら決定した値より、NO₃ ラジカルと CH₃I の反応が大気中の反応性ヨウ素化合物の生成に重要な影響を与えている可能性を示唆する結果を得た[3]。夜間は太陽光が存在しないためヨウ化アルキル類の光分解が行われなため、この反応は特に夜間の反応性ヨウ素化合物の生成に対して非常に重要であることがわかった。

また、密度汎関数(DFT)計算により反応のポテンシャルの決定を行った。その結果、NO₃ ラジカルと CH₃I の反応は、CH₃I の水素原子が CH₃I の炭素原子と NO₃ の酸素原子の間に位置している遷移状態を経て、HNO₃ と CH₂I を形成する水素引き抜き反応が起こることがわかった。理論計算によって決定された活性化エネルギーは実験により得られた値をよく再現するものであった。

これら研究のより詳細な説明は、実際の発表の際に行う予定である。

【参考文献】

- [1] Colin D. O'Dowd et al., *Nature*, **417**, 632 (2002)
- [2] A. Saiz-Lopez and J. M. C. Plane, *Geophysical Research Letters*, **31**, L04112 (2004)
- [3] Y. Nakano et al, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 6527 (2005)