

機関番号：12604

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21710013

研究課題名（和文） ヨウ素分子の大気化学反応過程の解明

研究課題名（英文） Study of the atmospheric reaction processes of iodide molecules

研究代表者

中野 幸夫 (NAKANO YUKIO)

東京学芸大学・教育学部・准教授

研究者番号：50364112

研究成果の概要（和文）：

本研究においては、近年注目を集めている大気ヨウ素エアロゾル生成に関する大気中での反応性ヨウ素化合物の新たな生成過程の解明を目的に、時間分解型キャビティーリングダウン分光法の反応測定装置を用いて、主に、硝酸ラジカル ( $\text{NO}_3$ ) とヨウ素原子の反応速度定数の決定を行った。その結果より、 $\text{NO}_3$  ラジカルとヨウ素原子の反応が実際に大気に及ぼしている影響は、これまで考えられていたより小さい可能性があり、この反応の大気中での影響の見積りを再評価し直す必要があることが分かった。

研究成果の概要（英文）：

In this study, to investigate a new formation process of the reactive iodine compounds and the atmospheric iodine aerosols which was recently attracted the attention, The rate constant of the reaction of nitrate radical ( $\text{NO}_3$  radical) with I atoms was measured using time-resolved cavity ring-down spectroscopy. From the determined rate constant, it is likely that the reaction of  $\text{NO}_3$  radical with I atom does not have a much influence on the formation process of the reactive iodine compounds and the atmospheric iodine aerosols in the atmosphere.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：大気化学、反応速度論

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：大気現象、化学反応、環境変動

## 1. 研究開始当初の背景

近年、大気化学の分野でヨウ素化合物が注目を集めている。その一例を指し示す事例として、学術雑誌「Environmental Chemistry」の2005年2巻4号は「Iodine and

Marine Aerosols」に関する特集号となっていることが挙げられる。

大気中に存在するヨウ素化合物は、元々、海洋中の藻類によって合成されたヨウ化メチル、ヨウ化エチル、ジヨードメタンなど

のヨウ化アルキル類が大気中に放出されたものであると考えられている。これらのヨウ化アルキル類は昼間においては、太陽光光分解により反応性の高い一酸化ヨウ素ラジカル (IO ラジカル) やヨウ素原子 (I 原子) などの反応性ヨウ素化合物に変換される。一方、夜間においては、夜間汚染大気に存在する硝酸ラジカル (NO<sub>3</sub> ラジカル) との反応により、ヨウ化アルキル類は反応性ヨウ素化合物に変換される。これら大気中に生成された反応性ヨウ素化合物は、対流圏オゾンの破壊サイクルやヨウ素エアロゾルの生成などに関わるため、最終的には、地球温暖化などに影響を及ぼす一つの大きな要因になっている。

## 2. 研究の目的

本研究においては、大気中での反応性ヨウ素化合物についてはヨウ素エアロゾルの新たな生成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などの反応測定装置を主に用いて、NO<sub>3</sub> ラジカルとヨウ素化合物の反応の測定と反応速度定数の決定を行った。図1には NO<sub>3</sub> ラジカルとヨウ素化合物との反応の大気中における重要性を示した。

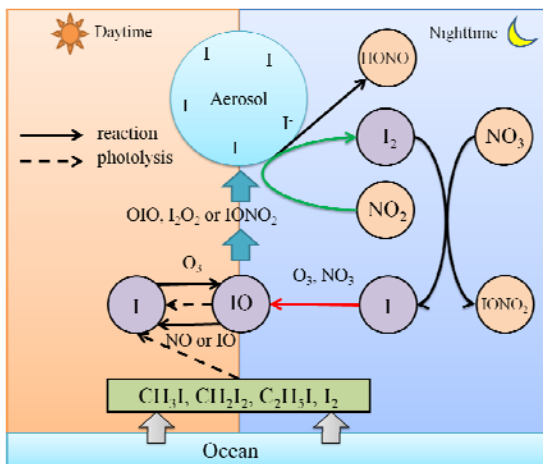


図1 NO<sub>3</sub> ラジカルとヨウ素化合物との反応の大気中における重要性

NO<sub>3</sub> ラジカルとヨウ素化合物の反応を上記の反応測定装置を用いて測定することにより、反応速度定数の決定を行うことができる。また、同様に反応速度定数の圧力・温度依存性を調べることで、大気組成変動の予測モデル計算などに用いることのできるデータとしての反応速度定数を得ることができる。また、ガス測定用フーリエ変換赤外分光光度

計、分子軌道計算や一次元ボックスモデル計算などを用いて、反応機構、反応生成物、この反応が与える大気への影響力の見積もり等を多角的に検討していく予定である。

## 3. 研究の方法

時間分解型キャビティリングダウン分光法を用いて NO<sub>3</sub> ラジカルとヨウ素化合物と反応の測定を行った。図2にその装置図を示す。

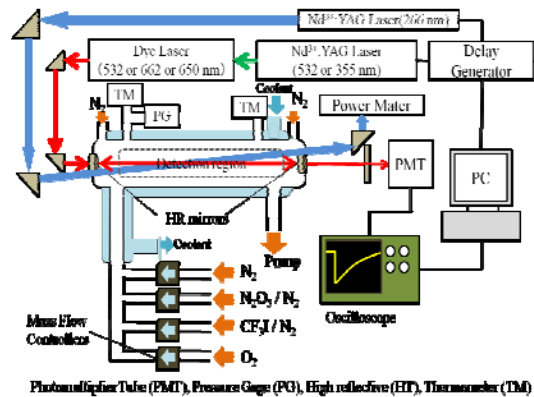


図2 本研究で用いた時間分解型キャビティリングダウン分光法測定装置

実験には、2台のパルス発振 Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーを使用する。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) の出力により、本研究において NO<sub>3</sub> ラジカルのソースとして用いる N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を光分解して、NO<sub>3</sub> ラジカルを生成する。もう一方のパルス発振 Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーは検出光として用い、このレーザーからの第2高調波 (532 nm) を色素レーザーにより 662 nm のレーザー光に波長を変換し、この波長における NO<sub>3</sub> ラジカルの吸収 (B<sup>2</sup>E' ← X<sup>2</sup>A' <sub>2</sub> バンド) を利用して NO<sub>3</sub> ラジカルを時間分解型キャビティリングダウン分光法で検出する測定においては、光分解用レーザーと検出用レーザーの2台のレーザーをある遅延時間を置いて発振させることにより、その遅延時間における NO<sub>3</sub> ラジカルの濃度を決定することができる。このことより、遅延時間を変化させながら測定を行うことにより、反応によって減少する NO<sub>3</sub> ラジカルの濃度の時間変化を得ることができる。得られた濃度の減衰曲線に対し反応解析を行うことにより、NO<sub>3</sub> とヨウ素原子の反応の速度定数の決定を行う。このように本研究における測定では反応物質の濃度の時間変化を追跡し、正確な反応速度定数を決定した。

#### 4. 研究成果

2009年度においては、時間分解型キャビティリングダウン分光法を用いてNO<sub>3</sub>ラジカルとヨウ素化合物のうちヨウ素原子の反応の測定を行い、反応速度定数を決定した。測定結果の一例を図3に示す。

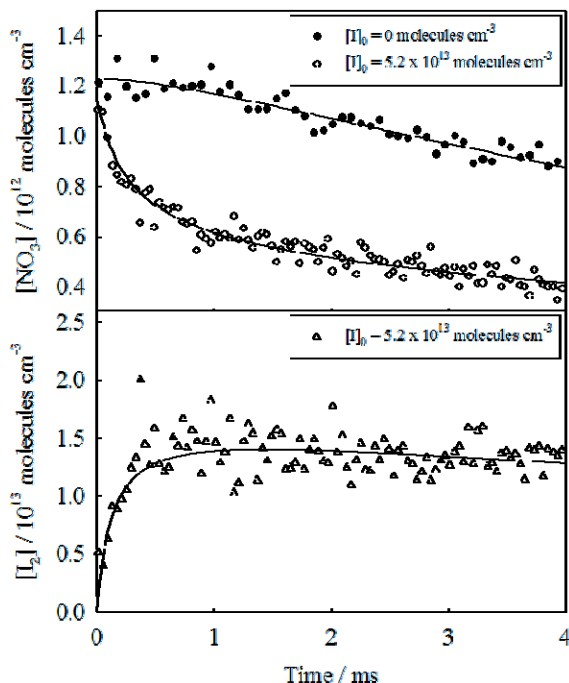


図3 NO<sub>3</sub>ラジカルとヨウ素原子の反応の測定の際に測定されるNO<sub>3</sub>ラジカル濃度(上)とI<sub>2</sub>濃度(下)の変化

この反応の速度定数の値は、これまでに1991年、1992年、2008年に異なった研究グループにより報告されているが、それぞれの報告値はことなっている。本研究で決定した値は2008年に報告されている値には比較的近い値であるが、それでもその値より2倍ほど小さい値となっている。このことより、NO<sub>3</sub>ラジカルとヨウ素原子の反応の大気における影響を再評価し直す必要があることが分かった。

2010年度においては2009年度に引き続き、時間分解型キャビティリングダウン分光法を用いて、NO<sub>3</sub>ラジカルとヨウ素原子の反応の測定を、より高精度に、また様々な実験条件下において行い、その反応速度定数の測定と決定を行った。また、この反応速度定数を正確に決定するためにその反応速度を知っておく必要性がでたNO<sub>3</sub>ラジカルとNO<sub>2</sub>の反応速度定数の決定も行った。このようにして昨年度より精度よく測定を行った結果、NO<sub>3</sub>ラジカルとヨウ素原子の反応の速度定数の値は、2008年に他の研究グループにより報

告されている値のおおよそ3分の1の値であり、それ以前の報告されている値の10分の1程度の非常に小さい値であることがわかった。このことより、NO<sub>3</sub>ラジカルとヨウ素原子の反応が実際に大気に及ぼしている影響は、これまで考えられていたより小さい可能性があり、この反応の大気中での影響の見積を再評価し直す必要があることがわかった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計9件)

- ① Kengo Sadamori, Yukio Nakano, Takashi Ishiwata, Akihiro Yabushita, Masahiro Kawasaki, Study of new reaction pathways of IO radical formation in the marine boundary layer., The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010), 2010年12月15-20日, Hawaii Convention Center (Honolulu, Hawaii)
- ② 定森健悟, 中野幸夫, 石渡孝, NO<sub>3</sub>ラジカルとNO<sub>2</sub>の反応速度の圧力・温度依存性, 第4回分子科学討論会, 2010年9月17-19日, 大阪大学豊中キャンパス (大阪府)
- ③ 定森健悟, 中野幸夫, 石渡孝, Study of pressure and temperature dependence of the reaction of nitrate radical with iodine atom, 第26回化学反応討論会, 2010年6月2-4日, 広島大学東広島キャンパス (広島県)
- ④ Yukio Nakano, Takashi Ishiwata, Study of the reactions of NO<sub>3</sub> with alkyl iodides and their impacts on the atmosphere., Workshop on Chemistry in the Earth's Atmosphere, 2009年9月2-4日, 東工大蔵前会館 (東京都)
- ⑤ 定森健悟, 中野幸夫, 石渡孝, 硝酸ラジカルと二酸化窒素の反応速度の圧力依存性の検証, 第15回大気化学討論会, 2009年10月20-22日, つくば国際会議場 (茨城県)
- ⑥ 中野幸夫, 石渡孝, NO<sub>3</sub>ラジカルとヨウ化アルキル類の反応とそれらの反応の大気における重要性, 第3回分子科学討論会, 2009年8月21-24日, 名古屋大学東山キャンパス (名古屋市)

- ⑦ 定森健悟, 中野幸夫, 石渡孝,  $I(^2P_{3/2})$  と  $NO_3$  の反応速度の圧力依存性と温度依存性に関する研究、第3回分子科学討論会、2009年8月21-24日、名古屋大学東山キャンパス (名古屋市)
- ⑧ 中野幸夫, 石渡孝, Kinetic study of the reactions of  $NO_3$  radical with alkyl iodides、第25回化学反応討論会、2009年6月1-3日、大宮ソニックシティ (埼玉県)
- ⑨ 定森健悟, 中野幸夫, 石渡孝, Study of the reaction of  $I(^2P_{3/2})$  with  $NO_3$  by time resolved cavity ring-down spectroscopy、第25回化学反応討論会、2009年6月1-3日、大宮ソニックシティ (埼玉県)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中野 幸夫 (NAKANO YUKIO)

東京学芸大学・教育学部・准教授

研究者番号：50364112