

Title	酸素原子と一酸化窒素分子の三体会合反応における ¹⁴ N/ ¹⁵ N間の動的同位体効果
Author(s)	上田, 将士
Citation	
Issue Date	2002-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2895
Rights	
Description	Supervisor:梅本 宏信, 材料科学研究科, 修士

酸素原子と一酸化窒素分子の三体会合反応における¹⁴N/¹⁵N間の動的同位体効果

上田 将士 (梅本研究室)

- 1. 緒言** 成層圏(高度 11 ~ 50 km)で、オゾンは $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ の反応によって生成する。Mはオゾン生成反応で生じた余分なエネルギーをもち去る第三体である。この三体会合反応により生成したオゾンは、対流圏(高度 0 ~ 10 km)の酸素分子に比べて¹⁸Oが 43%も濃縮されている。この同位体異常に注目した Mauersberger らは、上記のオゾン生成過程における同位体効果の研究を行った。その結果、N₂を第三体として用いた場合、速度定数において、最大で 65%にも上る¹⁶O/¹⁸O間の同位体効果を観測した。この大きな同位体効果がオゾン生成過程の三体会合反応に特有なものか、あるいは他に同様な例があるかは大気化学的に興味もたれる。他の三体会合反応過程において、このような同位体効果を検証した例は今までにない。そこで本研究では、オゾン生成過程と同様な三体会合反応である一酸化窒素酸化過程に注目し、¹⁴N¹⁶Oとその同位体である¹⁵N¹⁶Oを用いて、¹⁴N/¹⁵N間の動的同位体効果の測定を行った。
- 2. 実験** 酸素原子の生成にはSO₂の210.4 nmでのレーザー光分解を、検出には225.7 nmの二光子レーザー誘起蛍光法を用いた。この二つのレーザーパルスの時間間隔を変化させることにより、O原子濃度の時間変化を追跡することができる。第三体としてHeとArを用い、種々のNO圧力条件下で、O原子とNO分子の会合反応の速度定数を決定した。第三体の圧は三体会合反応の低圧極限となる26.7 kPaに、SO₂圧は53 Paに固定した。
- 3. 結果** Arを第三体として用いたとき、6つの¹⁴NO圧におけるO原子濃度の時間変化を Fig.1 に示す。減衰はすべて指数関数的であった。Fig.2 に減衰速度のNO圧依存を示す。この傾きが速度定数に対応する。速度定数は、¹⁴NO系では $(6.1 \pm 0.3) \times 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ 、¹⁵NO系では $(5.4 \pm 0.2) \times 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ と決定された。第三体としてHeを用いた場合、Arと同様にO原子濃度は時間変化とともに指数関数的に減衰し、速度定数は¹⁴NO系で、 $(6.7 \pm 0.1) \times 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ 、¹⁵NO系では $(6.1 \pm 0.2) \times 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ と決定された。
- 4. 考察** 今回、He系では $10 \pm 5\%$ 、Ar系では $13 \pm 5\%$ と観測された同位体効果は、誤差範囲内で互いに一致し、ゼロ点振動エネルギーや慣性モーメントの違いで説明することは困難で

ある。一般に三体会合過程の速度定数は、低圧極限では $O + NO$ と NO_2^* の間の平衡定数と NO_2^* の第三体による緩和の速度定数の積で表される。第三体を変えた際の効果が小さいということは、同位体効果の原因が反応前半の平衡定数にあることを示唆する。これは、錯体の生成過程若しくは解離過程において非断熱遷移が重要な役割を果たし、その非断熱過程に大きな同位体効果があると考えられる。基底状態のO原子とNO分子に相関する NO_2 の電子状態には、基底状態の他に二重項状態だけで二つある。特に A^2B_2 状態は X^2A_1 状態と円錐交差し、非断熱遷移を起こす可能性が高い。これは、三体会合過程の速度定数に直接影響を与える。

Fig.1 Semilogarithmic plots of the decay of $O(^3P)$ concentration in the presence of ^{15}NO and Ar. The Ar pressure was 26.7 kPa, while the ^{15}NO pressure was 0.0(), 0.33(), 0.67(), 1.00(), 1.33(), and 1.53() kPa.

Fig.2 Decay rates of $O(^3P)$ as a function of ^{14}NO () or ^{15}NO () pressure. The Ar pressure was 26.7 kPa. The contribution of the $O(^3P)+NO+NO$ reaction is corrected.

Keywords : 一酸化窒素、同位体効果、三体会合反応、速度定数、非断熱遷移
Copyright_2002 by Masashi Ueda