

一酸化二窒素の光分解と同位体効果

Analysis of the Ultraviolet Absorption Cross Sections of Six Nitrous Oxide Isotopomers using 3D Wavepacket Propagation

南部 伸孝 [1]; 徳江 郁雄 [2]

Shinkoh Nanbu[1]; Ikuo Tokue[2]

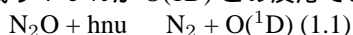
[1] 九大・情基セ; [2] 新大・理・化学

[1] RIIT, Kyushu Univ.; [2] Chemistry, Niigata Univ.

<http://sn-gate.cc.kyushu-u.ac.jp/sb>

大気において窒素分子に次いで存在量が多い窒化物が一酸化二窒素 (N_2O) である。ご存知のように窒素分子は極端に不活性な気体であるが、一酸化二窒素はそれに比べると不安定な分子であり、生物地球化学的な窒素循環の中で中心的な役割を果たしている。また、京都議定書の中で問題とされる温室効果ガスの一つされ、成層圏におけるその酸化反応が触媒となりオゾン層破壊の主な要因となっている。さらに、 N_2O の大気中の濃度が産業化以前のレベルより、約 17% も増加している。一方、この大気の N_2O の発生源についてであるが、主に土壌や海洋における微生物からであり、農業で使われる肥料によってその発生が活性化される。ところが、この発生による排出があまりにも拡散的であるため、その排出量を見積もることが困難であり、結果として大気における同位体解析を行い、 N_2O の総量試算を強いられ続けている。同位体分布に関する観測は、本来安定とされる同位体元素 ^{14}N , ^{15}N , ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O を使い、数々の野外実験に行われてきている。その中で、重要な同位体種として、 $^{14}N^{14}N^{16}O$ (略して、4 4 6), 4 5 6, 5 4 6, 5 5 6, 4 4 7, 4 4 8 が上げられる。

一酸化二窒素の主な発生源である土壌及び海洋中のバクテリアが対流圏の空気に比べて重い窒素や酸素の同位体含んだ N_2O 枯渇させた N_2O を生成している。一方、拡散量が不明ではあったが、大気における一酸化二窒素の減少に関するメカニズムは大変明解である。つまり、90% が成層圏の紫外線窓領域における光分解 (反応式 (1.1) を参照) であり、残り 10% が $O(^1D)$ との反応である。反応式は以下の通りである。



この反応は 182nm 付近に中心を持つ幅の広い吸収ピークに対応する最初の電子吸収帯の低エネルギー側で起こる。そこで、185nm 光による光分解実験や 173~197nm 間の同位体種 (4 4 6, 4 5 6, 5 4 6, 5 5 6) の吸収断面積の観測が行われたが、大気中の N_2O の総量を理解する上で重要であり、最も基礎的な問題である同位体濃縮現象と結びつく手がかりが観測されなかった。そのため、 N_2O 同位体濃縮に関連した他の付加的な発生源が提案された。ところが、1997年 Yung と Miller が同位体分離における光解離の役割についての我々の理解を、零点振動エネルギー (ZPE) モデルを使い、訂正する提案を行うこととなる。このモデルでは要するに、同位体種との入れ替えに伴う ZPE の差異により吸収帯の位置がシフトするというものである。彼らの言葉を引用すると、ZPE モデルは同位体の代用に対してポテンシャルエネルギー曲面は不変であることを組み入れたことと、励起状態が反発形であることから垂直励起エネルギーが ZPE の差異により増加し、同位体効果を近似できると結論付けている。大気における光分解反応 (1.1) は、吸収帯の最大のところから離れたところで起こりかつ、バンド位置のちょっとしたエネルギー差異が重い同位体種の光分解速度を十分に遅くさせることとなっている。さらに、その後の実験結果によると、定性的には一致した結果が観測されるが、ZPE モデルによって予想される同位体濃縮効果と 2 倍の差を生じていることが示されて来ている。

本研究では、量子論に基づく反応動力学計算を行い、単純明快な Yung と Miller のモデルによる同位体効果の予想値と最新の実験結果との間にある 2 倍の差異の原因を解明することを目的とする。また、このように N_2O は大気化学の分野において大変重要な分子の一つである一方、素反応過程を研究する上でベンチマーク的な系として注目されている。光解離により生じる N_2 フラグメントの振動回転準位分布の決定と等原子価軌道を持つ OCS の光解離過程との比較が最近のホットトピックスとなっている。それはつまり、反応途中に存在する非断熱遷移過程の影響がこの二つの系において、同様に観測されるかどうかという問題に話題が集中している。

