

# SMILES 観測による、 $\text{ClO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOCl} + \text{O}_2$ の反応速度定数の見積もり

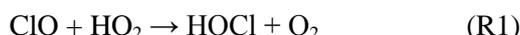
(東工大院理工<sup>a</sup>, 情報通信研究機構<sup>b</sup>) ○栗林康太<sup>a</sup>・佐川英夫<sup>b</sup>・佐藤知紘<sup>a</sup>・笠井康子<sup>a,b</sup>

Direct estimation of the reaction rate constant of  $\text{ClO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOCl} + \text{O}_2$  by SMILES observation

(Tokyo Institute of Technology<sup>a</sup>, National Institute of Information and Communications Technology<sup>b</sup>)

Kouta Kuribayashi<sup>a</sup>, Hideo Sagawa<sup>b</sup>, Tomohiro Sato<sup>a</sup>, Yasuko Kasai<sup>b</sup>

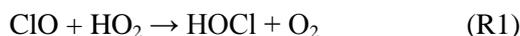
Hypochlorous acid, HOCl plays an important role to link the odd ClO<sub>x</sub> and the odd HO<sub>x</sub> in the atmospheric chemistry with the reaction:



Quantitative understanding of the rate constant of the reaction (R1) is essential to estimate the budget of the ozone loss in the mid-latitude region because of a view point of its rate controlling role in the ozone depletion chemistry. Reassessment of the reaction rate constant was pointed out from MIPAS/Envisat observations (von Clarmann et al., 2011) and balloon-borne observations (Kovalenko et al., 2007). Several laboratory studies had been reported, although the reaction rate constants have large uncertainties and large discrepancies (Hickson et al., 2007; Stimpfe et al., 1979).

A new high-sensitive remote sensing technology named Superconducting SubMillimeter-wave Limb-Emission Sounder (SMILES) on the International Space Station (ISS) had observed diurnal variations of HOCl in the upper stratosphere/lower mesosphere (US/LM) region for the first time. ClO and HO<sub>2</sub> were also observed simultaneously with HOCl. We estimated the time period in which the reaction (R1) becomes dominant in the ClO<sub>y</sub> diurnal chemistry in US/LM. The reaction rate constant was directly estimated from SMILES observation. The estimated reaction rate constant represented well the increase of [HOCl] amount.

**【序】**次亜塩素酸(HOCl)は成層圏大気の化学反応において水素酸化物ラジカル(HO<sub>x</sub>)と塩素ラジカル(ClO<sub>x</sub>)を以下の反応で結びつけるという重要な役割を担っている。



また、HOCl 分子は触媒反応サイクルによって、中緯度成層圏のオゾン層破壊を行うと指摘されている[Jonson et al., 1995]。この触媒反応サイクルのオゾン層破壊に対する正確な影響を知るためにも、反応(R1)の速度定数の定量的な理解が必要とされている。

反応(R1)の速度定数を測定するための実験がいくつか行われている。これらの実験から得られるアレニウスの式を図1に示す。反応(R1)はラジカル同士の反応であるため、一つの実験で得られる値にも多くの誤差が含まれている。また、実験ごとに求めた反応速度定数にも温度の低い領域では大きな差が存在している。

MIPAS (Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding) による、HOCl 分子の高度分布の測定結果が報告

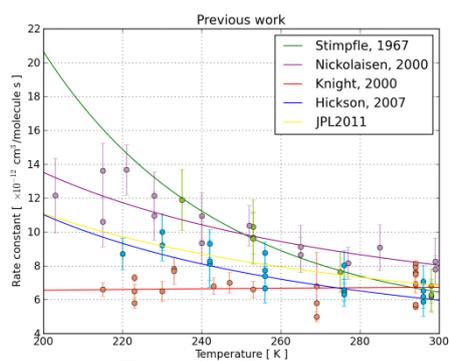


図1：先行研究

されている[von Clarmann et al., 2012]。この論文中では、化学モデル計算と観測結果が良い一致を見せず、反応(R1)の速度定数を再評価するように指摘した。

本研究では国際宇宙ステーション搭載超伝導サブミリ波リム放射サウンダ (SMILES: Superconducting Submillimeter-Wave Limb-Emission Sounder) の観測データをもとに、反応(R1)が成層圏大気中で優位になっている時間を見積もった。さらに、この時間を用いて反応(R1)の速度定数を見積もった。

**【観測】** SMILES の観測データをもとに、ClO 分子, HO<sub>2</sub> 分子, HOCl 分子 の日変化の図を作成した。日変化の図から、ClO 分子が減少をして、HOCl 分子が増加をしている時間はおおよそ午後7時から午前5時であることを定性的に見積もることができた。

**【解析・結果】** 反応(R1)が優位になっている時間を定量的に見積もるに当たり、成層圏大気中で ClO 分子と HOCl 分子に係わる反応について、その影響を調べた。その結果、反応(R1)が優位になる時間が存在する可能性が分かった。HO<sub>2</sub> 分子は他の分子とも反応をしていることが確認されたが、今回求める反応(R1)に対して、十分な量が存在していると仮定をした。

時間の見積もりのために、ClO 分子と HOCl 分子に対して標本相関係数の計算を行った。各時間間隔に対して計算を行い、強い負の相関を示した時間間隔を反応(R1)が優位になる時間と判断した。ClO 分子と HOCl 分子の相関を図2に示す。この図において、定性的に見積もった反応が起きている時間において、ClO 分子と HOCl 分子に負の相関が存在する。

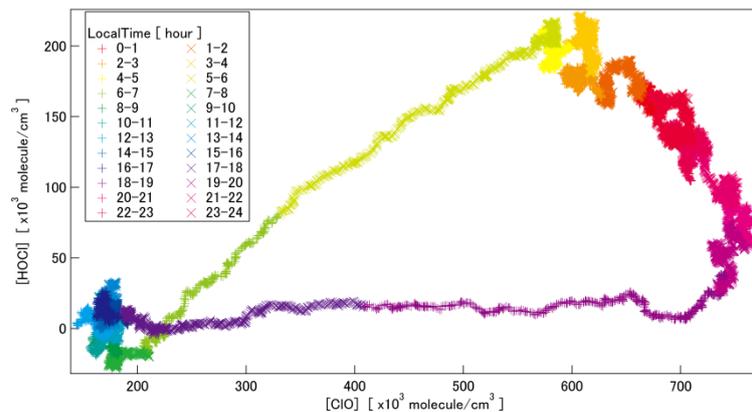


図2 : ClO 分子と HOCl 分子の相関プロット

反応(R1)は二次の反応速度形式で表すことができる。本研究では、この反応速度の式を用いて、ClO 分子と HO<sub>2</sub> 分子の存在量から HOCl 分子の生成量が説明できる反応速度定数を、数値解析を行うことにより導出した。また、反応(R1)が優位になる時間についても、どの程度優位になるのかについて評価を行った。さらに導出した反応速度定数を用いて先行研究との比較を行った。発表では、反応が優位になっている時間間隔と反応速度定数の導出方法について説明を行う予定である。

#### 【参考文献】

1. Jonson, D. G., et al. (1995), *Geophys. Res. Lett.*, 22, 1869-1871
2. Hickson, K. M., et al. (2007), *J. Phys. Chem. A*, 111, 8126-8138
3. Knight, G. P., et al. (2000), *J. Phys. Chem.* 104, 1674-1685
4. Nickolaisen, S. L., et al. (2000), *J. Phys. Chem. A*, 104, 308-319
5. Sander, S. P., et al. (2011), *Eval.* 17, *JPL. Publ.* 10-6
6. Stimpfle, R. M., et al (1979), *J. Phys. Chem.* 71, 5183-5190
7. von Clarmann, T. et al. (2012), *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1965-1977
8. Kovalenko, L.J., et al. (2007), *Geophys. Res. Lett.*, 34