

B-4 温室効果気体等の大気化学反応過程の解明に関する研究

(3) 温暖化関連気体の光解離速度に関する研究

研究代表者 電子技術総合研究所 鈴木 功

通産省	工業技術院	電子技術総合研究所	
	量子放射部	放射線計測研究室	鈴木 功・小池正記
		放射線技術研究室	中江 茂
		光放射研究室	菅野義之
(委託先)		東京大学工学部	松為宏幸

平成2-4年度合計予算額 21,815千円

[要旨] 化石燃料の燃焼に起因するCO₂の増加は、数十年後に地球上で数度の温度上昇や大規模な気候変動をもたらすと憂慮されているが、温暖化に関係するのはCO₂だけではなくメタン、一酸化二窒素、クロロフルオロカーボン等の微量成分気体も全体では、CO₂と同程度の温度上昇をもたらすおそれがある。これら微量気体は対流圏では有力な消滅反応がなく、成層圏で太陽紫外線により光解離することが有効な消滅過程であると推定される。光解離の速さを決定する重要な因子は、気体の紫外線吸収断面積であるので、それらを正確に求めるための装置の試作と関連気体の紫外線吸収スペクトル、吸収断面積を測定した。また関連気体の紫外線分解反応をエキシマレーザー照射によって生じさせ、原子共鳴吸収法、レーザー誘起蛍光法、質量分析法等によって生成ラジカルの濃度を追跡し、量子収率、反応速度等を求めた。太陽紫外線強度の観測データを基に各高度での紫外線強度を求めて、関連気体の光解離寿命を見積、成層圏下部より下では、一万年以上であることを確認した。

[キーワード] 温室効果気体、光吸収断面積、太陽紫外線、分解量子収率、レーザー誘起蛍光法

1. 序

人間活動及び火山や微生物などの自然活動に起因する各種の大気中の微量ガス成分の濃度の増大が、気候温暖化、成層圏オゾン濃度の減少などの地球的規模での環境影響をおよぼすことが注目されている。特に化石燃料の燃焼に起因するCO₂の増加は、産業革命以来増加の一途をたどっているが、今後も先進諸国だけでなく、開発途上国においてもエネルギー需要が増大するので、増加傾向をさらに高めると考えられる。CO₂濃度の上昇により数十年後に数度の温度上昇が予想され、大規模な気候変動や海面上昇が憂慮されている。温度上昇は大気中の気体が地球表面から放出される赤外線を吸収し、対流圏大気を暖めることによって引き起こされるので、赤外線領域に吸収帯をもつ気体は、みな温室効果をもっている。CO₂が吸収する赤外線帯域は、約350pp

mのCO₂のためかなり飽和されてしまっており、ppm程度の変動では温室効果はない。しかし、他の帯域を吸収する気体の変動は、極微量ppb程度でも相当変化をもたらすおそれがある。

Ramanathanらの予測によると、CO₂以外の微量ガス（メタン、一酸化二窒素、クロロフルオロカーボン、オゾン、四塩化炭素、亜硫酸ガス等）の増加を含めたことによる温度上昇は、CO₂単独の場合の2倍以上にもなる。一分子当たりで言えば、CO₂に比べて、10³~10⁶倍にもなり得るのである。またこれらの微量ガスは、対流圏において温室効果をもつこととは逆に、成層圏においては、赤外線を宇宙空間へ放出してしまうことによる冷却効果をもつ。予測計算による温度の高度分布では、このことが顕著に現れ、高度35 km以上では、CO₂単独の場合の2倍以上の冷却になっており、大気の力学的循環過程の変動をもたらすおそれもある。

温室効果をもつ微量気体は、発生源から放出されると、対流圏での有力な消滅反応がなく、そのまま大気中に蓄積されてしまうN₂Oやクロロフルオロカーボンのようなものや、対流圏では遅いながらもOHラジカルと反応して、一部は消滅すると考えられるCH₄のようなものもある。またオゾンのように他の気体からの光化学反応によって生じてくる二次生成物やCO₂のように直接排出されてきたり、光化学二次生成物として生じてきたりするものもある。大気中での寿命の予測についても、数日のレベルから数百年のものまで様々である。最近温室効果気体の規制の指針として、これらの気体の温暖化ポテンシャルの見積が重要となっている。このポテンシャルの見積のためには、これら気体の大気中での寿命が重要であり、大気中での反応過程の追跡が不可欠である。微量気体の濃度につき、地上での観測および大気球を用いた高層での観測データによると、CH₄、N₂O、クロロフルオロカーボン等は、対流圏ではその濃度が一定であり、圏界面より上の成層圏において減少している。¹⁾ これは対流圏での消滅速度は遅く、成層圏における太陽紫外線による光解離や、成層圏でのラジカル反応によって消滅してゆくことを示唆している。光解離の速さは、それぞれの高度における紫外線強度の絶対値や気体の光吸収断面積および分解量子収率によって決まると考えられる。また光吸収断面積は温度等の外的要因の影響を強く受ける。

2. 研究目的

本研究では、温暖化関連気体の光吸収断面積の絶対値をシンクロトン放射を用いて高精度で測定し、特定波長に対する分解量子収率をレーザー照射により求め、太陽紫外線強度に関する文献データから各高度における紫外線強度を計算する。これらよりそれぞれの高度での気体の光解離速度を見積もることを目標とする。そのためシンクロトン放射分光系を改良し、長光路温度可変型光吸収セルを開発し、二重ビーム法によってフロン類等の紫外線吸収断面積を求める。

天頂での太陽紫外線強度の観測データから、O₂、O₃の吸収を考慮して、各高度での強度を計算する。レーザー照射によって生成するフラグメントの原子共鳴吸収法、レーザー誘起蛍光法、質量分析法等によって濃度を決定して、反応速度、量子収率を求める。

3. 研究手法

(1) 実験装置の設計および製作

温暖化関連気体の光吸収断面積については、光源として重水素ランプを用いた測定が報告されている。²⁾ クロロフルオロカーボン類は一般に紫外線の吸収が170nm程度で立ち上がり、短波長

になるにつれて強くなっている。それより長波長では吸収は非常に弱く、正確な断面積の測定には、長い吸収光路が必要になってくる。吸収がこの波長域で立ち上がるということは、光を吸収する気体の一部が励起状態になっていれば、吸収立ち上がりの波長は長波長にシフトして行くことを意味する。室温（～300K）でも極わずかではあるが、気体は振動モードや回転モードの励起状態になっている可能性があるが、成層圏温度（～210K）では励起状態分子の量はずっと少なくなっている筈である。ところで、成層圏下部において強度の大きな紫外線波長域は、280nmより長波長と190nm付近である。従って、大気圏内の光吸収断面積を正確に知るためには、長い光路と低温での測定が必要である。

正確な測定には、高強度、高指向性、広い波長域、高安定性、ならびに高いスペクトル純度と平滑性を備えた光源を用いることが有利である。相対論的速度をもった電子ビームが電磁場によって急速に曲げられる時に放出するシンクロトロン放射は、このような要件を満たしており、当所にはシンクロトロン放射光源およびその紫外線成分を単色にして取り出す分光器が備えてある。³⁾ シンクロトロン放射の絶対強度、強度の空間分布、波長分布は、Schwingerの古典電磁気理論によって計算することができるが、計算に用いるパラメータ（電子エネルギー等）を正しく設定する必要がある。理論値と実験値を比べたところ、良い一致が得られ、光子束絶対測定の確かさおよび電総研電子蓄積リングのパラメータ設定の正しさが確認された。短波長側（1nm以下）では、シンクロトロン放射の強度は極端に小さくなってゆくが、本研究で用いる100nm領域では、電子エネルギーにはほとんど依存せず長波長側でゆるやかに減少して行く。

シンクロトロン放射紫外線を単色化する縦分散型の分光装置（既設）では、最終段の後置鏡で水平のビームになり、1.2m下流で収束しているが、長い光路の気体用吸収セルのためには不適當である。そこで、長光路セル用の水平平行化ビームを得るため後置鏡を再設計し、トロイダル型の鏡を製作した。収束点は、後置鏡の下流 5.0mとすることとして、鏡の曲率は、縦方向＝4.06m、横方向＝0.822m である。光子ビームが各光学素子上でどのようなスポットになっているかを光線追跡法により求め、図1に示した。光源から49本の光線が発しているとして計算した。回折格子（G）では、40x10mm²程度の面積に光子ビームは当たり、出射スリット（Sout）では0.1x1mm²の細いビームになり、後置鏡（M₄）では150x20mm²程度の面を照射する。最終的な収束点では、0.8x1.5mm²のスポットになって行く。収束点を5m下流にずらせたことにより、長光路の光吸収セルを設置することが可能であると考えられる。実際に製作した鏡の曲率は、ザイゴ干渉計を用いたGerchmann-Hunter法によって検査し、0.25%以内の誤差で設計通りに仕上がっていることを確認した。

温暖化関連気体の成層圏条件下での小さい紫外線吸収断面積を正確に求めるために、長い光路をもつ光吸収セルを試作した。トロイダル

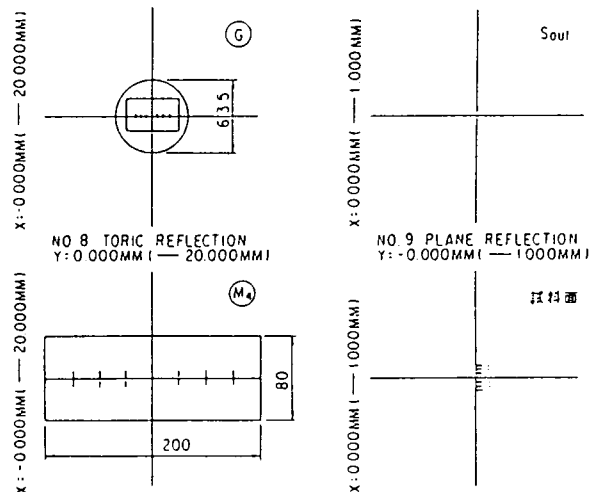


図1. シンクロトロン放射分光装置に対する光線追跡図。単位はmm.

型後置鏡からの紫外線ビームを長光路セル装置のうちの内側の気体充填セルを通過させ、外側のセルは冷媒を満ちし、それを循環させて、充填気体を成層圏温度にまで冷却させる。内側セルに温度センサーを取り付けて、セルの温度を室温より -60°C までの範囲で精密にパーソナルコンピュータで制御する。内側セルには紫外線入射窓、出射窓を設置し、入射窓の前方には、紫外線入射光モニター用の検出器、出射窓の後方には透過光用の検出器を配置した。

(2) 気体の紫外線吸収断面積

フロン類、 N_2O 等の小さい紫外光吸収断面積を正確に測定するために、試料ガス中の不純物を除くための低温トラップを備えた気体純化装置を製作し、それを用いて試料ガスを液体窒素温度あるいはドライアイス・アルコール冷媒温度による固化と室温での蒸留を繰り返すことによって不純物成分を取り除いた。吸収スペクトルの測定においては、吸収セルへの紫外光入射ビームの一部をホットダイオードで検出し(I_0)、試料ガスを充填したセルを透過した紫外光はもう一つのホットダイオードで検出し(I_1)、分光器の波長は 170nm より 240nm まで 0.1nm ステップで掃引した。低濃度の試料ガスが必要な時には、 He で希釈してセルのガス圧計の読みやすい圧力領域に調整した。スペクトル測定の前後に、ガスのないセルでの透過スペクトルを測定することによって、 I_0 と I_1 の検出感度を校正した。波長 λ 、温度 T での光吸収断面積は次式で計算した。

$$\sigma(\lambda, T) = n^{-1} \cdot L^{-1} \cdot \ln \{I_0(\lambda, T) / I_1(\lambda, T)\}$$

ここで n はガスの数密度、 L はセルの長さである。また分光器の波長を固定しておき、セル内のガス圧を変えた時の I_1 の変化を測定し、その対数をプロットし、その勾配から断面積を決定することも試みた。両者の方法より求めた断面積はよく一致した。

(3) 紫外線分解反応と量子収率

紫外光分解反応過程において量子収率と光化学反応機構を検討するため、高温用装置としてエキシマレーザー励起型衝撃波管装置、また低温における光化学反応過程を検討するための装置として質量分析法およびレーザー誘起蛍光法をそなえた反応装置を調整し性能実験を行った。図2に衝撃波閃光分解実験装置の概略を示す。大気的主要成分である酸素分子と地球温暖化の主役である CO_2 の紫外光分解機構について、これまで正確な研究例が無い高温領域における光量子収率の測定と反応機構の検討を行った。紫外外部におけるSchumann-Runge帯、 $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ の光吸収により酸素分子は解離し、量子収率2で三重項酸素原子(O^3P)を発生する。この光化学過程は大気化学反応において非常に重要であり既に主要な遷移についてはRKRポテンシャルに基づく正確なFranck-Condon因子が求められ、また 193nm (ArF エキシマレーザー) 光による高温酸素分子の吸収特性については広い温度範囲において実験が行われている。

Schumann-Runge帯吸収は酸素分子の振動量子

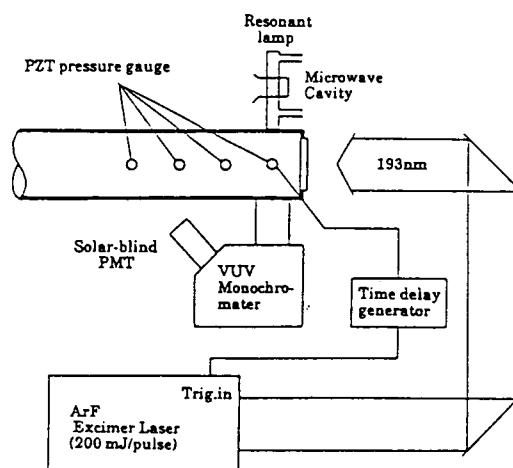


図2. 衝撃波加熱型紫外光分解実験装置の概略。

数の増大に伴ってそのFranck-Condon因子が長波長にずれて増大する。本研究においては衝撃波を用いて振動励起酸素分子を発生させ、これにArF,またはKrFエキシマレーザーを照射し光分解で発生した酸素原子を原子共鳴吸光分光法(ARAS)により検出した。

紫外光分解過程における量子収率の正確な測定を行うために、種々の微量反応中間体の絶対濃度の新しい測定手法を開発した。実験装置の概要を図3に示す。これは、エキシマレーザー(193nm)閃光分解法により発生した原子、ラジカルの絶対濃度を真空紫外領域および紫外領域の波長におけるレーザー誘起蛍光分光法、原子共鳴吸光分光法により同時計測する。まず、光吸収断面積が決定されている水素原子の吸収強度と吸収線のプロファイルを波長掃引可能な真空紫外レーザーを光源として測定し、水素原子絶対濃度を正確に評価するとともに、そのL I F強度を同時に計測した。次いで、検出対象となるラジカルと水素原子との生成分岐比が厳密に確定している化学反応系において、水素原子、および検出対象種をL I Fまたは質量分析計を用いて同時計測し、水素原子L I F強度とラジカル種のL I F強度または質量スペクトル強度の比から、ラジカル種濃度の検量線を作成した。この結果を基にN₂O, HNCO, CCl₄, CH₃OH について、193 nm 光分解過程の量子収率を決定した。

4. 実験結果および考察

(1) 紫外線吸収断面積

図4にフロン-12、フロン-13の室温、および成層圏温度において測定した紫外線領域の光吸収断面積を示す。フロン-13の室温での断面積は、1,800Å (180nm) で 5×10^{-21} cm²であったものが、2,050Åでは 8×10^{-22} cm²と小さくなる。低温での断面積は、長波長での減少がもっと激しく、2,050Åでは低温での値は室温での値の半分以下になる。以前、HubrichらはD₂ランプを用いた測定でフロン-13の断面積を50Åおきに報告しているが、彼らの値とは1,950Åより短波長ではほぼ一致している。²⁾ しかし、長波長領域では異なっている。

フロン-113の常温での紫外線吸収断面積は、2,020Åで 1×10^{-19} cm²であったものが、2,300Åでは 2.7×10^{-22} cm²になった。また-32°Cでの断面積は、 9×10^{-19} cm²と 1.7×10^{-22} cm²であった。フロン-13等では低温(-60°C)にした場合の断面積の減少がもっと激しく、室温での値の半分以

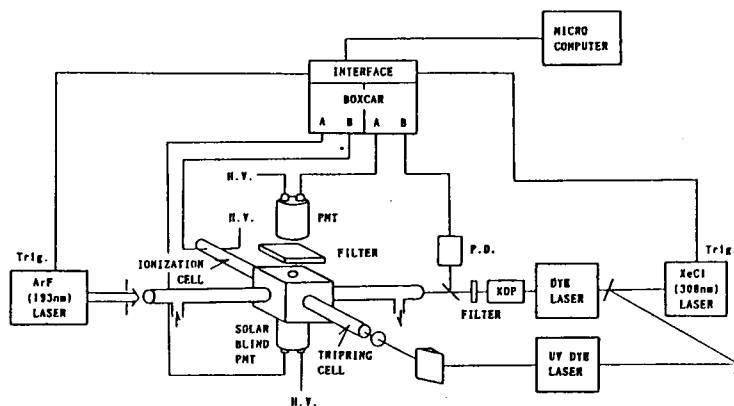


図3. 光分解量子収率測定用の実験装置の概要。

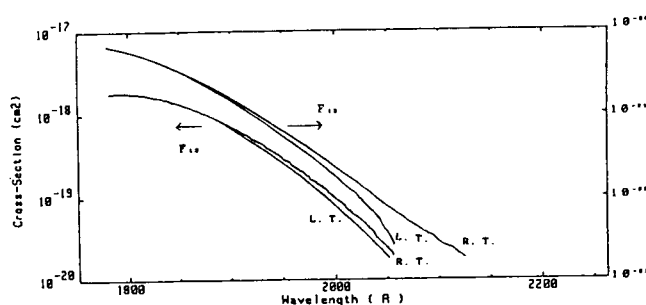


図4. フロン-12、フロン-13の光吸収断面積。
R.T. = 室温、L.T. = -60°C.

下になっていたが、この違いの原因については分子が大きくなったための効果と考えられる。 N_2O の室温光吸収断面積は、1,800Åで $1.2 \times 10^{-19} \text{cm}^2$ であり、2,300Åで $1.1 \times 10^{-22} \text{cm}^2$ であった。低温では、短波長側で室温の値とほとんど同じであったものが、2,300Åではほぼ半分になった（図5参照）。Hubrichらの値とはほぼ一致したが、長波長、低温では若干異なっている。彼らの測定はとびとびの波長で行っているが、それらの波長依存性をスペクトルとして注目してみると不自然な不連続性がみられる。

(2) 紫外線分解反応と量子収率

反射衝撃波が観測部を通過した後10-100 μs の範囲で遅延させてエキシマレーザーを照射し、酸素原子による吸収強度の時間依存性を観測した。レーザー照射と同時に130.1nm吸収強度は短時間のうちに立ち上がり、その後一定の加熱状態が持続する間定常値を保持する。この酸素原子発生量は遅延時間に依存し酸素分子の振動励起過程を反映している。励起光源波長が193nmおよび248nmの場合について、酸素分子の振動量子数に対する酸素原子の生成量の計算を行った。

それによると、衝撃波加熱された酸素分子の振動分布が局所平衡を保ちつつ緩和するにも拘らずARASにより観測された酸素原子量は非常に選択的な初期の酸素分子の振動状態を反映していることが解った。すなわち193nm光励起により $v^v=2$ が、また248nm光励起により $v^v=7$ の挙動が高感度で検出されることになる。なお、 N_2O -Ar混合気の衝撃波による熱分解からARAS吸収強度と酸素原子濃度の関係を予め決定しておいた。

一方、 CO_2 に関してはこれまでのところ193nm光による閃光分解実験の報告はない。この波長における吸収帯が対称禁制であるため吸光係数が非常に小さいためであると思われる。非対称伸縮モードの励起によりこの禁制が解けるため振動励起された CO_2 の吸光係数は飛躍的に増大し、衝撃波加熱された CO_2 の光分解による酸素原子生成を確認することができた。振動緩和過程が速いため酸素原子生成量は遅延時間に依存しない。酸素分子の紫外線分解における $O(^3P)$ の収率の温度係数は吸収強度の極大を与える振動エネルギーに正確に一致している。同様の議論が CO_2 の場合にも適用できるとすれば、本研究で得られた温度係数が13.6 kcal/molであることから193nm光吸収過程において反対称伸縮モード $v^v=2$ 付近の振動エネルギーを有する振動励起状態からの吸収が光分解を支配しているものと推定される。

紫外光分解過程における量子収率の正確な測定を行なうため独自の計測手法を用いて3種類の実験を行なった。生成したラジカル種の絶対濃度はこれと対になる反応生成物である水素原子の吸収強度から決定された。競合する反応過程が複数存在する過程に対しては量子収率は適切な滴定反応、参照反応と比較することによって検量された。この装置により下記の光分解過程に関する測定を行なった。

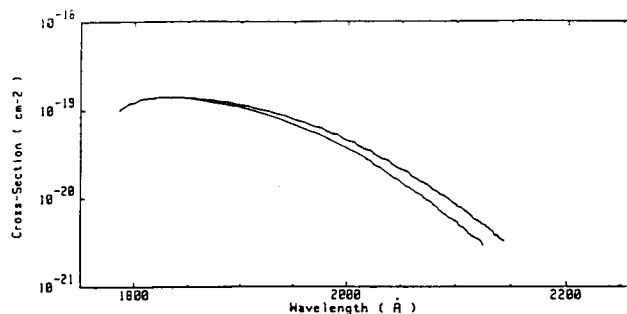
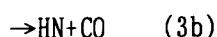
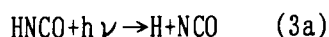
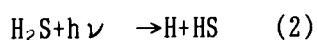
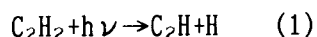
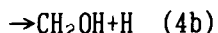
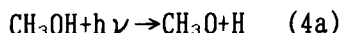
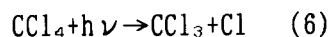
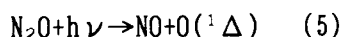


図5. N_2O の紫外光吸収断面積。
上側が室温、下側が低温。



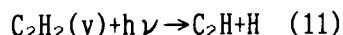
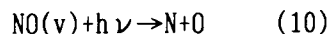
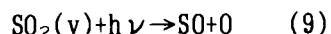
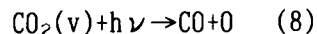
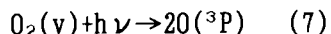
レーザー誘起蛍光法を用いた計測としては、紫外光分解における各生成物の量子収率を初めて直接的に決定することができた。

第二は、エキシマレーザー閃光分解(193nm)による生成物の時間依存性を電子衝撃イオン化法による質量分析計を用いて測定するものである。この方法により、



の量子収率を決定した。ここで、安定分子生成物の検量により量子収率の絶対値が決定される。(5)に対しては、 $\text{O}(^1\Delta) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NO}$ 、または $\rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ の反応の分岐比を、また、(6)に対しては、 $\text{Cl} + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{SiH}_3$ の反応におけるHClの収率を測定した。

第三は衝撃波管を用いて高温に加熱された分子をエキシマレーザー光(193nm, 248nm)を照射し、紫外光分解の量子収率を決定するものである。ここで既知の反応系におけるH, O原子の共鳴吸光強度を測定し検量線を作成した後、以下の光解離過程の量子収率を測定した。



この実験においては特にこれらの気体の光解離過程の量子収率の温度依存性(振動励起の寄与)が測定された。また、上記の各種の光分解に続く種々の反応過程も併せて検討が行なわれた。これらの測定結果の中で結論が得られているものに関して、表1に測定結果をまとめて示す。

表1. 193 nm 光分解における各種分子の量子収率の測定結果のまとめ。

下線部が濃度測定された化学種 *1 : k_{2a} 分岐比としては、 $1.05/2=0.52$ ($T=316\text{K}$), $0.79/2=0.4$ ($T=433\text{K}$). *2 : CH_3OD の σ および ϕ_{tot} は CH_3OH と同じと仮定。

SPECIES	PROCESS	Φ at 193nm	METHOD	σ/cm^2 at 193nm
C_2H_2	$\text{C}_2\text{H}_2 + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \underline{\text{H}}$	0.26	VUV-LIF, ABS	1.35×10^{-19}
CCl_4	$\text{CCl}_4 + h\nu \rightarrow n\text{Cl} + \text{CCl}_{4-n}$ $\text{Cl} + \text{SiH}_4 \rightarrow \underline{\text{SiH}_3} + \underline{\text{HCl}}$	$\Phi_{\text{Cl}}=1.2$ $\Phi_{\text{SiH}_3}=0.9$	EI-MS	[Yield of SiH_3 at $12\text{mJ}/\text{cm}^2$; $(\text{SiH}_3)/(\text{CCl}_4)=0.0037$]
H_2S	$\text{H}_2\text{S} + h\nu \rightarrow \text{HS} + \underline{\text{H}}$	0.90 ± 0.24	VUV-LIF, ABS	1×10^{-17}
N_2O	$\text{N}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}(^1\text{D})$ $\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \underline{\text{NO}} + \underline{\text{NO}} (k_{2a})$ $\rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2 (k_{2b})$	$\Phi_{\text{O}}=1$ $\Phi_{\text{NO}}=$ (*1) 1.05 ($T=316\text{K}$) 0.79 ($T=433\text{K}$)	EI-MS	9.5×10^{-20} ($T=313\text{K}$) 1.3×10^{-19} ($T=433\text{K}$)
HNCO	$\text{HNCO} + h\nu \rightarrow \underline{\text{H}} + \text{NCO}$ $\rightarrow \text{NH}(^1\Delta) + \text{CO}$ $\text{NH}(^1\Delta) + \text{H}_2 \rightarrow \underline{\text{H}} + \text{NH}_2$	$\Phi_{\text{H}}=0.08$ $\Phi_{\text{NH}}=0.11$	VUV-LIF, ABS	4.7×10^{-19}
CH_3OH	$\text{CH}_3\text{OH} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \underline{\text{H}}$ $\rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \underline{\text{H}}$ $\text{CH}_3\text{OD} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \underline{\text{D}}$ $\text{CH}_2\text{OD} + \underline{\text{H}}$	$\Phi_{\text{H}}=0.56$ $\Phi_{\text{O}}=0.49$ (*2) $\Phi_{\text{H}}=0.07$	VUV-LIF, ABS	3.0×10^{-19}

(3) 酸素原子とフルオロメタンの反応速度定数

大気温暖化関連気体として重要である種々のフルオロカーボンの大気中での寿命を評価するためには、OHラジカルおよび酸素原子との反応速度定数を正確に知ることは重要である。衝撃波管-閃光分解法により、これまで測定されていなかった、 $\text{CH}_3\text{F} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{F} + \text{OH}$, $\text{CHF}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CF}_3 + \text{OH}$ の速度定数を900-1500 Kにわたり測定した。この実験は、ArFレーザー閃光分解により直接酸素原子を生成し、その減少速度を高感度原子共鳴吸収法により測定したもので、その測定結果の信頼性は極めて高いものと考えられる。速度定数のアレニウスプロットを図6に示す。この結果を低温領域へ外推することにより、大気中での反応速度が推定される。また、同時に CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 と酸素原子の反応速度定数も併せて測定した。これらアルカンおよびフルオロメタンと酸素原子の反応速度定数につき、反応熱 ΔH と速度定数の関係、Evans-Polanyi則、 $E_a = \alpha x \Delta H + \beta$ (α, β : 定数、 E_a : 反応の活性化エネルギー) が高温領域でも成立することが示された。

(4) 太陽紫外線強度と光解離速度

温暖化関連気体の光解離の速さを見積るためには各高度での太陽紫外線強度が必要である。それについて、天頂での太陽紫外線に関するMentallらのロケット観測のデータを用いるとともに、⁴⁾ オゾンの紫外線吸収、酸素分子の紫外線吸収による減衰を考慮し、Barnesらの大気混合比のデータを使って計算を行った。⁵⁾ 計算では、まず高度50kmから2kmステップで、太陽垂直入射での2Å波長ステップでの高度分布を求めた。次に、入射方向につき、15°ステップで太陽光線の実効パス長を考慮して、高度別入射角度ごとの紫外線強度分布を算出し、それらを重ね合わせて1日で平均した紫外線強度を導出した。これは、赤道上空での春分、秋分の日での値と言える。

測定した紫外線吸収断面積と太陽紫外線強度を用いて、各高度での光解離速度の近似計算を行った。

その際、 N_2O の量子収率の193nmでの値(1.0)を他の波長でも用いた。またフロン類については、185nmでの値(0.3)を用いた。 N_2O の光解離寿命は、ここでの計算では、40kmで1月以下であったものが、30kmでは1年の程度に、20kmでは約50年になった。フロン-113の寿命は、40kmで1月程度であったものが、30kmで約1年、20kmで20年程度となった。

他のフロン類も含めて、対流圏上層の10kmでは、1万年以上の光解離寿命であることが確認された。

5. まとめ

温暖化関連気体の紫外光吸収断面積を測定し、文献データより各高度での太陽紫外光強度の一日平均を計算し、光解離寿命を見積もった。対流圏では1万年以上であるが、30kmでは1年程度(N_2O 等)であることが解った。紫外光分解過程について正確

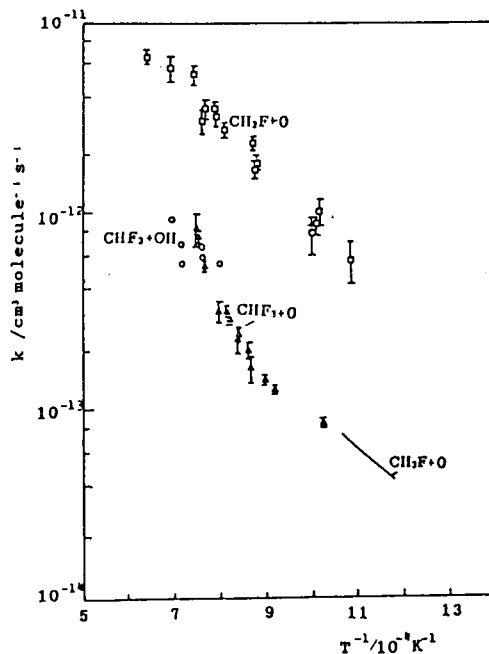


図6. 反応 ($\text{CH}_3\text{F} + \text{O}$ と $\text{CHF}_3 + \text{O}$) の速度定数のアレニウスプロット。

な測定を行うために、レーザ誘起蛍光法、原子共鳴吸収分光法、ラジカル滴定法等の組合せによる独自手法を開発し、関連気体の量子収率を決定した。

(参考文献)

- 1) 巻出義紘 他、大気球シンポジウム(宇宙科学研究所)平成2年度、102
- 2) C.Hubrich and F.Stuhl, J.Photochem., 12, 93 (1980).
- 3) I.H.Suzuki and N.Saito, Jpn. J. Appl. Phys. 25, 130 (1986).
- 4) J.E.Mentall et al., J.Geophys.Res., 86, 9881 (1981).
- 5) R.A.Barnes et al., J.Geophys.Res., 92, 5573 (1987).

(研究発表の状況)

- 1) S.Nakae, I.H.Suzuki and M.Koike, Aerosols (Pergamon Press), 2, 1115 (1990).
- 2) 鈴木 功、シンクロトロン放射技術(工業調査会)、第17章、(1990).
- 3) 鈴木 功、小池正記、菅野義之、環境技術研究総合推進会議(大気)第一回発表会資料、31 (1992).
- 4) I.H.Suzuki, J.D.Bozek and N.Saito, Abstract Int.Conf. VUV Rad.Phys.10, Tu120(1992).
- 5) K.Ohmori, M.Yoshimura, M.Koshi and H.Matsui, Bull.Chem.Soc.Jpn.65 1317(1992).
- 6) M.Koshi, M.Yoshimura and H.Matsui, Chem.Phys.Lett.,176,519(1991).