

B-3 地球温暖化に係わる対流圏大気化学の研究

(2) 大気中微量成分の収支の見積りに関する研究

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

斉藤則生

光放射研究室

菅野義之

(委託先)

東京工業大学理学部化学科

渋谷一彦

辻 和秀

(委託先)

東京大学工学部化学システム工学科

松為宏幸

越 光男

平成5-7年度合計予算額 21,445千円

(平成7年度予算額 6,196千円)

[要旨] 大気中微量成分気体の紫外線吸収断面積をシンクロトン放射紫外線分光器を用いて測定し、温度によって200nmより長波長では、吸収断面積が大分異なることを見出した。またCFC-112、CFC-113、CFC-114ではF原子とCl原子が置き換わることによって、断面積が系統的に変わることが解り、また代替フロンHCFC-123はCFC-113と同程度の断面積であることが解った。各高度で計算した太陽紫外線強度分布を用いて、フロン類分子の光解離寿命を見積もり、10kmではどの分子も10万年以上であり、20kmでは、CFC-113、HCFC-123は100年程度であることが解った。大気中OHラジカルの濃度計測法として、赤外・紫外二重共鳴レーザー誘起蛍光法を開発し、検出感度を実験的に見積もった。現有装置での検出限界としては、 1.3×10^9 molec./cm³であり、一光子レーザー誘起蛍光法との比較では、 4.4×10^{-4} の感度比であり、ガウス関数型のレーザーパルスを設定して行った二重共鳴吸収のシミュレーション計算では、 7.3×10^{-4} が得られた。大気圧条件における計測感度を評価して、装置の改良方策を提案した。大気中での炭化水素化合物の酸化反応について、光イオン化質量分析法とレーザー光分解法を組み合わせ、アルキルラジカルの異性体の選択的検出法を開発し、O/OH+プロパンの反応における異性体間の分岐比を求めた。ブチルラジカルの四つの異性体と酸素分子との反応速度の温度依存性を300-600 Kにおいて測定し、反応生成物のブチルエポキシサイドの生成機構につき、t-ブチルヒドロパーオキシサイドからの水素引き抜き反応の重要性を見出した。

[キーワード] 紫外線吸収断面積、OHラジカル、赤外線-紫外線二重共鳴蛍光分光法、炭化水素酸化反応、光イオン化質量分析法、

1. 序

大気圏におけるCO₂および微量成分気体の濃度の上昇により数10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。¹⁾ 自然および人為起源から大気中に放出された微量成分ガスは、太陽光による光解離とそれに続く化学反応、あるいは湿性および乾性沈着などによって大気中から除去されたり、新たな二次生成物(オゾン、CO等)を生成したりして変質してゆくが、N₂O、クロロフルオロカーボン等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ラジカル反応によって消滅してゆくと考えられる。²⁾ また炭化水素化合物は大気中のOHラジカルと反応することによって消滅すると考えられており、このラジカル濃度が、多くの気体分子の寿命を支配しているが、その濃度測定の信頼できるデータは極めて少ない。代替フロン、代替ハロンの多くは対流圏ラジカル反応で消滅すると予想されているが、それらに対しての、対流圏上部での光解離反応による変質過程の割合など未解明の点が多い。

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。³⁾ クロロフルオロカーボン類は一般に紫外線の吸収が190nm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ゆくことを意味する。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、圏界面付近温度(~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、対流圏上部において強度の大きな紫外線波長域は、280nmより長波長および210nm付近である。⁴⁾ 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。

OHラジカルは、大気中微量成分の中でも特に反応性が高く、対流圏における酸化反応で中心的な役割を果たしている。そのため、OHラジカルの濃度計測は、大気化学を理解する上で必要不可欠であると同時に、その計測手法開発は微量成分の濃度測定技術としても重要である。最近、HOxラジカル計測に関し、いくつかの技術革新と共に計測技術の確立、及び実際の大気計測への応用について活発に研究がなされている。⁵⁾ 大気中、OHラジカルはほとんどオゾンの光分解によって生じた酸素原子O(¹D)と水との反応によって生じる。OHラジカルの消失過程としては大きく2種類に分類できる。1つは比較的長寿命な物質(貯蔵物質)への変換するプロセスと、もう1つは短寿命な物質を経てOHラジカルを再生するプロセスである。前者の代表例として、NO₂との三体衝突反応によるHNO₃の生成があげられる。後者のようにOHと反応しうる物質のなかで特に重要な物質はCOとCH₄である。OHラジカルは反応性の高さから、1秒程度と短寿命で、濃度(約1 x 10⁶ mol ec./cm³)はその他の大気中微量成分の濃度や太陽光の放射密度に敏感に反応すると予想され、空間的・時間的に限定されたin situ計測が必要になる。また、低濃度であるため、高感度で分子種選択性が高くかつ様々な原因により観測を不正確にする干渉効果がない計測手法の開発が必要であった。

OH A(v'=1)-X(v''=0)遷移を利用するレーザー誘起蛍光(LIF)法は高感度であるため、研究の初期の段階で適していると考えられたが、検出光である282 nmの紫外光をオゾンが吸収し水との反応により人為的なOHを生成するオゾン干渉やエアロゾルや他の大気中の微量成分による散乱光による干渉が大きく、濃度測定に適さないことが判明した。感度校正の必要ない直接吸収法は数キロ

程度の長光路が必要であり、同位体 ^{14}C Oを利用した非分光法も測定時間が長いという欠点があり、いずれもin situ計測とはなりえなかった。十年ほど前から、LIF法、吸収法、非分光法いずれの手法についても、干渉効果を抑え高感度なin situ計測可能な手法が提唱されてきた。FAGE(Fluorescence Assay by Gas Expansion)は低圧で $A(v'=0)-X(v''=0)$ 遷移を利用するLIF法であり、その後様々に改良が進んでいる。また、同位体 ^{34}S O₂を用いた非分光法も実際の計測に応用されている。

大気中での炭化水素化合物の酸化過程においてアルキルラジカルの生成過程と酸素分子との反応は重要な位置を占める。微量成分としての非メタン炭化水素の酸化過程を詳細に検討するためには、アルキルラジカル異性体を区別してそれぞれの挙動を高感度で追跡する手法の開発が必要である。アルキルラジカルを高感度に検出する手法として質量分析法があるが、通常の電子衝撃イオン化質量分析法は高感度であっても異性体を区別して検出することは出来ない。一方、Washida, Bayesらにより開発された光イオン化質量分析法はそのイオン化エネルギーが光源の波長によって厳密に選択でき、⁶⁾またフラグメンテーションも電子衝撃イオン化に比して圧倒的に少ない。

本研究では、フロン類分子等の大気中微量成分気体の紫外線領域における光吸収断面積を低温で精密に測定し、観測データから計算した各高度での太陽紫外線強度分布を用いて、光解離寿命を求めた。また、新たな分光的計測手段として赤外-紫外二重共鳴(IR-UV) LIF法を開発し、OHラジカルの検出感度を実験的に見積もり、衝突による緩和の速度を求め、他の方法と比較し大気計測に向けての課題を検討した。炭化水素化合物の酸化過程について、光イオン化質量分析法によりアルキルラジカル異性体を選択的に検出する方法を開発し、プロパン+OH反応の分岐率の測定、ブチルラジカルと酸素分子の反応の速度測定と反応機構の検討、ヒドロパーオキシブチルラジカルの分解過程の検討を行った。

2. 研究方法

2. 1. 紫外線吸収断面積

温室効果をもつ大気中微量成分分子の小さい紫外線領域の光吸収断面積を正確に求めるために、指向性のよいシンクロトロン放射を光源として用い、瀬谷波岡型分光器によって、単色の平行性のよい紫外線ビームを得た。⁷⁾ また高層大気圏条件下での光吸収断面積のために、長い光路をもつ温度可変型光吸収セルを試作した。トロイダル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たし、それを循環させて、充填気体を室温より圏界面温度にまで冷却させることが可能である。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。±0.2°Cで一定の温度に保持することが可能である。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。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。光吸収セルよりサンプリングした試料を質量分析計で検査して、0.1%より不純物は少なくなっていることを確認した。吸収スペクトルの測定においては、吸収セルへの紫外線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線はもう一つのホットダイオードで検出し(I_1)、分光器の波長は約180nmより230nm程度まで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、H

e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。つまり、

$$I_0 = I_0(n=n) / I_0(n=0) \quad \dots (1)$$

$$I_1 = I_1(n=n) / I_1(n=0) \quad \dots (2)$$

であり、ガスの数密度 n での入射光モニターと透過光モニターの検出効率を規格化した。波長 λ 、温度 T での光吸収断面積は次式で計算した。

$$\sigma(\lambda, T) = n^{-1} \cdot L^{-1} \cdot \ln \{ I_0(\lambda, T) / I_1(\lambda, T) \} \quad \dots (3)$$

ここで 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。これは、各波長について数回の測定を行ってその一致度を確かめた。波長固定法で求めた断面積の値と、ガス圧固定、波長走査法で求めた値が一致する波長領域のデータだけを正しい結果として用いた。

2. 2. OHラジカルの濃度計測法

まず、本研究で用いたIR-UV LIF法のコンセプトを述べる。レーザー誘起蛍光法の最大の欠点であるオゾン干渉を抑えるために、オゾンの吸収断面積、 $O(^1D)$ の収率が共に長波長になるにしたがい小さくなることを利用し、検出光を長波長化する。特にOH $A(v'=0)-X(v''=1)$ 遷移の波長346 nmは、 $A(v'=0)-X(v''=0)$ 遷移310 nmに比べオゾンの吸収断面積は1/200に、OHの生成に結びつく $O(^1D)$ 生成の量子収率は無視できるほど小さくなる。また、検出するOHの発光波長は0-0遷移になり、励起光と検出光の波長に約40 nmの差が生まれるため、光学機器を用いて励起光の散乱光を容易にのぞけ、検出感度の向上をもたらす。そこで、振動基底状態にあるOHラジカルを赤外光で励起し、その振動励起したOH($X, v''=1$)を $A(v'=0)-X(v''=1)$ 遷移で検出する、IR-UV LIF法が有望と考えた。また、二重共鳴を利用し特定の波長の発光をモニターすることから、分子種の選択性は1光子LIF法に比べはるかに向上し、 O_3 以外の大気中微量成分による吸収、発光と区別することが容易になると予想される。

実験は大きく分けて2種類行った。1つはIR-UV LIF法を用いたときの感度の見積もり、もう1つは、振動励起したOHの緩和速度の見積もりである。後者の実験は、実際の大气圧条件下での計測で、赤外光によって振動励起された分子が紫外光を吸収するまでにどの程度回転緩和、振動緩和するか見積もるために行った。既知の濃度のOHラジカルを生成するのに、本実

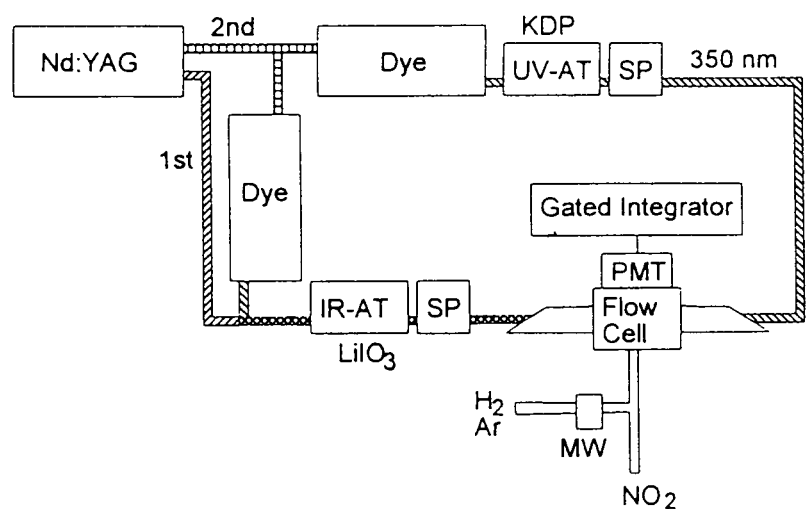


図1. 赤外光・紫外光レーザー二重共鳴法によるOHラジカル計測の実験装置の概要。

験では既知量のNO₂と大過剰のHを反応させる方法を用いた。大過剰のHで既知量のNO₂を全てOHに変換し、NO₂の流量および測定領域の圧力からOHの濃度が決定できる。水素原子はH₂とArのマイクロ波放電によって生成した。NO₂とH原子の反応場所は、NO₂を噴き出すテフロン管の開口部の位置を変化させることで可変とした。衝突緩和の実験では、消光物質としてN₂とArを選択した。フローチェンバーはメカニカルブースターポンプ(アルバック、PMB-001B)とロータリーポンプ(アルカテル、T2021C)によって排気される。真空度はキャパシタンスマンオメータ(バラトロン、227HS-1)で測定した。

Nd:YAGレーザー(Lumonics, HY750)の基本波(1064 nm)と2倍波励起の色素レーザー(Lumonics, HY300)の出力(780 nm)との差周波をLiIO₃結晶(Inrad, AutoTracker II)で発生させ赤外光を得た。紫外光は2倍波励起の色素レーザー(700 nm)の2倍波をKDP結晶(Inrad, AutoTracker II)で発生させた。OHの発光はレンズで集光され干渉フィルター(Corion, P10-310-F)で310 nmの光のみ選別され光電子増倍管(浜松ホトニクス, 1P28)で検出、ボックスカー積分器(Stanford research, SR-250)で積算されたのち、A/D変換されGPIBを通しパーソナルコンピュータに送られた。IR-UV LIF法の感度の見積もりを行う実験では紫外光の赤外光に対する遅延時間は5 nsにし、中間状態(振動励起状態)の緩和が無視できる条件で行った。また、衝突緩和の実験では、紫外光を光学的に遅延させ、赤外励起後約27.5 ns後に、紫外光で振動励起状態の回転分布を測定した。

2. 3. 炭化水素分子の酸化反応

イソプロピルラジカルのイオン化エネルギー(IP)は7.57eV、ノルマルプロピルラジカルのIPは8.13eVであるから、イオン化の光源としてBr原子の共鳴線(7.9eV)を用いればイソプロピルラジカルのみを選択的にイオン化出来ることが期待される。この目的のために光イオン化質量分析法の装置を試作し、その性能評価を行った。またこれを用いて0, OH+プロパン反応の分岐率(この反応によるイソプロピルの生成収率)の測定を行った。測定には酸素原子初期濃度と生成したイソプロピル濃度の相対値を正確に求める必要がある。ここではSO₂の193nm (ArFレーザ) 光分解により生成したO原子とプロパンを反応させ、i-C₃H₇Clの193nm光分解によって生成するイソプロピルラジカルと、反応O/OH + プロパンによって生成するイソプロピルラジカルの信号強度を比較し

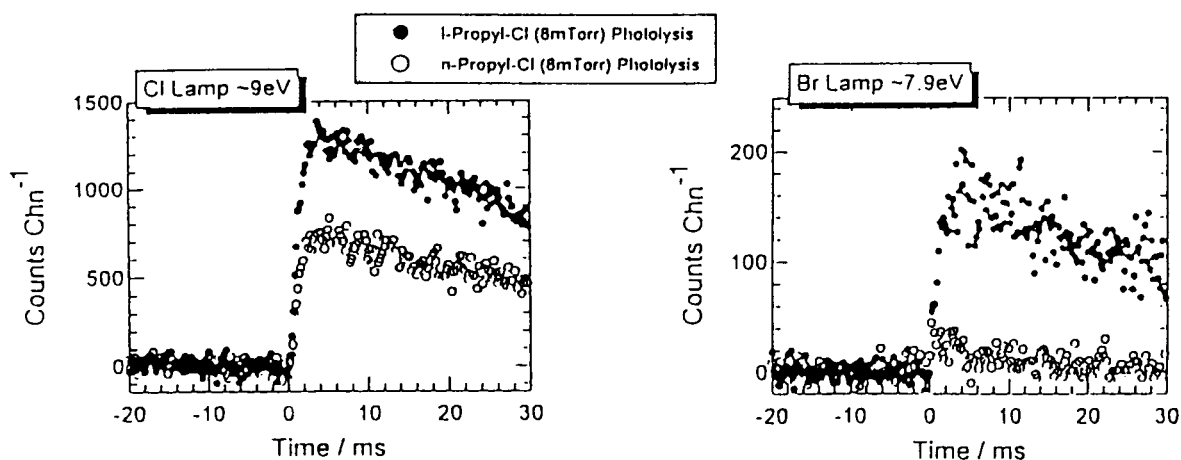


図 2. レーザー光分解生成物(プロピルラジカル)のCl, Br共鳴線を用いた選択的検出。

た。反応管中にHeで希釈した試料気体を流し、ArFレーザを照射することによりラジカルを生成して反応を開始させる。反応生成物は反応管上のピンホールから真空槽内に噴出させ、イオン化した後に4重極質量分析計を用いて質量選別し、信号の時間変化を測定する。マイクロ波放電ランプによる原子の共鳴線発光をイオン化室に照射して気体分子をイオン化した。

イソおよびノルマルプロピルラジカルの検出感度比の測定は室温(296K)においてi-およびn-C₃H₇Clの193nm光分解によりイソおよびノルマルプロピルラジカルを生成して行った。等量のi-C₃H₇Clとn-C₃H₇Cl混合気の193nm光分解により生成するプロピルラジカルを、Brランプをイオン化の光源として用いて検出した。この信号強度比と、既に求めてある光分解率([吸光係数] x [Cl原子生成の量子収率])の比から、Brランプを用いた場合の検出感度としてイソプロピルラジカルの方が4.4倍ノルマルプロピルラジカルに比して高感度であることが確かめられた。

ブチルラジカルには4つの異性体がある。これらのラジカルと酸素分子の反応の速度定数は室温においてはいくつか測定例があるが、⁹⁾ 反応経路については不明な点が多い。パーオキシラジカルの異性化の反応障壁がどの程度あるのかも不明であるが、ブチル等の炭素数の多いアルキルラジカルでは始原系からみてその障壁は高くない事が予測される。これらの反応経路を明らかにする事が本研究の目的の一つであるが、そのための第一歩として、アルキルラジカルを選択的に生成し、その酸素分子との反応速度を測定した。また生成物の検出も試みた。各々のブチルラジカル異性体は対応する塩化ブタンをArFレーザで光分解して生成し、i-ブチルラジカル(Ip=8.01eV)の検出には酸素原子の共鳴線を、t-ブチルラジカル(Ip=6.93eV)の検出にはBr共鳴線を、n-ブチルラジカル(Ip=8.01eV)及びs-ブチルラジカル(Ip=7.41eV)の検出にはCl原子の共鳴線を適当な窓材と組み合わせて用いた。

ブチルラジカルと酸素分子の反応に関しては、n-およびs-C₄H₉との反応の場合700Kではエポキシサイドよりもブチレンが生成していることが見いだされている。一方、t-C₄H₉+O₂の反応では400K以下では主としてエポキシサイドが生成するがより高温(413-473K)ではオレフィンも生成するとされている。反応経路の検討に関して、こうした生成物分析以外の研究はなされていない。ブチルラジカルと酸素分子の反応によりエポキシサイドが生成していることが前節の実験により示されたが、この生成機構をさらに検討するために、ヒドロパーオキシラジカルの分解機構を実験的に検討した。ここでの目的は、特に分子内水素引き抜きにより生成したヒドロパーオキシブチルラジカルの分解過程で、エポキシサイドを生成する経路の反応障壁の高さに関する情報を得ることにある。

ヒドロパーオキシブチルラジカルはCl原子によるt-ブチルヒドロパーオキシサイドからの水素原子引き抜きにより生成した。Cl原子は四塩化炭素の193nmレーザ光分解により生成した。これらの実験はすべて室温で行った。この水素引き抜き過程は5.2kcal/molの発熱反応であり、生成するヒドロパーオキシブチルラジカルは最大で5.2kcal/molの余剰エネルギーを持つことができる。この余剰エネルギーを持ったヒドロパーオキシラジカルは分解してエポキシサイドを生成するか、または衝突により安定化される。TBHP(t-ブチルヒドロパーオキシサイド)/CCl₄/He混合気(2.9Torr)にArFレーザを照射し、TBHPの光分解生成物の検出を試みた。光イオン化の光源としては水素ランプ(10.2eV)を用いた。

3. 結果および考察

3. 1. 紫外線吸収断面積と光解離寿命

CFC-112(CFCl₂CFCl₂)、CFC-114(CF₂ClCF₂Cl)の室温での光吸収断面積を、CFC-113のものとともに図3に示す。三つ曲線を見ると、分子内のCl原子の数が少なくなり、F原子の数が多くなると(CFC-112でCl原子は4個、CFC-114でCl原子は2個)、断面積は、どの波長でも小さくなって行く。190nmでCFC-112が $1.7 \times 10^{-18} \text{cm}^2$ であったものが、CFC-113では $7 \times 10^{-19} \text{cm}^2$ に、CFC-114では $6 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ になり、220nmでは、 $1.4 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ (CFC-112)、 $2.5 \times 10^{-21} \text{cm}^2$ (CFC-113)、 $1.3 \times 10^{-22} \text{cm}^2$ (CFC-114)である。長波長になるにつれて、その差は大きくなっていく。これらの分子の最高被占の分子軌道は、Cl_{3p}孤立電子対軌道である。同種の電子軌道が多くあった方がそれらの相互作用が強くなり、ある軌道は安定になって深くなるが、逆に別の軌道はそれだけ浅くなってくる。従って浅い軌道からの光吸収遷移が低いエネルギーで可能になってきて、本研究の紫外線領域でも相当強い遷移強度をもつようになる。CFC-112の場合には、185nm近傍に光学的許容遷移のピークがくるが、CFC-113では、最低エネルギーのピーク位置は真空紫外線領域になってしまう。HubrichらのCFC-114の光吸収断面積は本研究のものより15%程度大きく、190nmと220nmより長波長では20%以上大きくなっている。³⁾ CFC-112については彼らは測定を行っていない。

CFC-11の代替物質と考えられているHCFC-123(CF₃CHCl₂)は、温暖化係数がCFC-11の約0.02と計算されている。分子内にH原子を含んでいるので、OHラジカルとの反応速度は、常温において $10^{-14} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ のオーダーであり、塩化メチルと同程度である。⁹⁾メタンよりは100倍程度大きい。従って、通常のプロン類分子とは異なって、対流圏でのラジカル反応によって1年程度の速さで消滅するものと推定されている。しかし、一部分は対流圏上部に達し、そこでの太陽紫外線によって光解離するものもあると思われる。この分子は、CFC-113のCl原子がH原子に置き換わり、また一つのF原子がCl原子と結合位置を換えた構造であるため、光吸収断面積では、CFC-113と類似であろうと予測される。185nmで $1.2 \times 10^{-18} \text{cm}^2$ であったものが、205nmで $4.8 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ 、225nmで $8 \times 10^{-22} \text{cm}^2$ になっていく。これらの値は、CFC-113と比較的近い値であり、

分子の化学構造式からの大まかな予測が可能であることを意味している。最高被占の分子軌道はCl_{3p}孤立電子対軌道であろうと考えられる。同じC原子にCl原子2個が結合していることから、4個のCl_{3p}孤立電子対軌道が相互作用しあって、浅い分子軌道が生じてきて、紫外線領域に光学的許容遷移の長波長側が現れてきているのであろう。低温(-53℃)での光吸収断面積は、

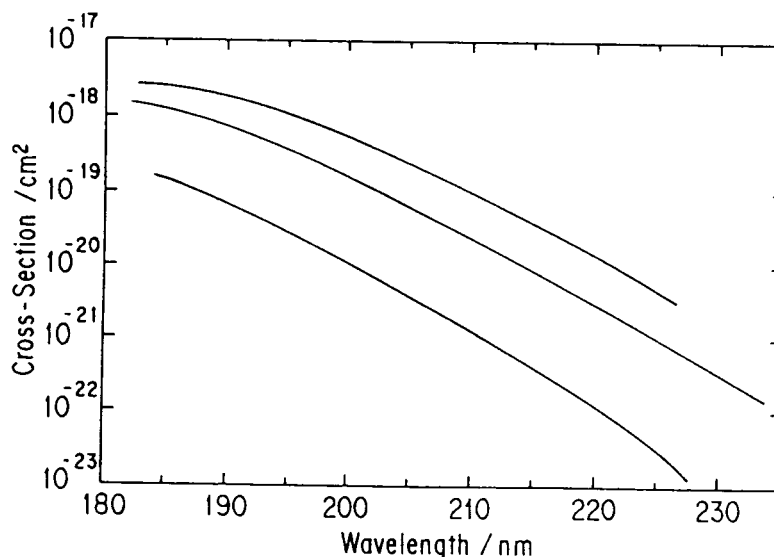


図3. CFC-112, CFC-113, CFC-114の紫外線領域の光吸収断面積。上側より、CFC-112, CFC-113, CFC-114の順に示してある。

室温でのものに比較して、195nmで3%、210nmで30%、225nmで55%小さくなっており、長波長になるにつれてその差が大きくなっている。

大気圏上空(~60km)でのMentallとその共同研究者によるロケット観測の結果をもとに、¹⁰⁾各高度での垂直入射条件での強度をオゾン、O₂の光吸収によってのみ、太陽紫外線は減少するとして導出した。その際オゾン、酸素の光吸収断面積、高度分布等については文献データを用いた。

また、太陽光線の光路は、日の出時、正午、日没時等で大きく異なっており、それによって、大気中の光路が異なってきた、オゾン、O₂による吸収減衰の効果が違ってくる。地表への入射角度を15°ステップで太陽光線の実効パス長を考慮し、高度別入射角度ごとの紫外線強度分布を計算した。それらを重ね合わせて1日平均での紫外線強度分布を求めた。

測定した温暖化関連分子の紫外線吸収断面積を利用し、観測データを基に計算した各高度での太陽紫外線強度を用いて、10km, 20km, 30kmにおける光解離による寿命を計算した。その際分解量子収率は紫外線波長には依存せずすべて1.0と仮定した。10kmではどのCFC分子も10年以上の長い寿命を持ち、紫外線によって直接解離していくものはないことが解った。対流圏では、CFC分子はOHラジカルとの反応性が低いので、ほとんど消滅することなく、成層圏に上昇、拡散していくものと考えられる。HCFC-123も10kmでの光解離寿命は10年以上長いという結果が得られた。OHラジカルとの反応による寿命は1年程度なので、多くはラジカル反応によって消滅する。高度20kmでは、CFC-12, CFC-113の光解離寿命は100年のオーダーであり、CFC-112は約20年、CFC-114は約1,000年である。HCFC-123の寿命は、約85年であるが、CFC-13は依然として10年以上の長さである。高度30kmでは、CFC-13を除いて、数年程度あるいはそれ以下の寿命になってくる。本研究において算出したフロン、代替フロンの光解離寿命は、春秋分の日における赤道上での太陽紫外線強度に基づいている。太陽光線の大気圏中での光路長は、季節によって太陽高度が変わることや、地球面上の緯度によっても大分異なってくる。大気中の温度は、高度や緯度や地表面状態によって変わっており、それによって分子の紫外線吸収断面積も波長によっては相当異なってくる。しかしこの点に着いては、対象にした分子では、光解離に効果的に効いてくる波長域では、温度効果はそれ程大きくはなかった。このシミュレーション計算におけるメッシュ幅(紫外線減衰に効く高度きざみ、光路長を決める太陽高度など)の程度は、現在までのところあまり細かくはないので、寿命の計算結果は予備的なものと考えておく必要がある。また、成層圏下部や圏界面近傍ではエアロゾル等による散乱が太陽紫外線強度に効いてくる可能性もある。

3. 2. OHラジカルの濃度計測法

IR-UV LIF法でOHラジカルの励起スペクトルを観測した。Arを1300 ccm、H₂を27 ccm、Arで1%に希釈したNO₂を4.2 ccm流し、発光観測領域の圧力が9.2 mTorrであった。赤外光を3408 cm⁻¹に固定し紫外光を掃引したスペクトル、赤外光を照射せずに紫外光を波長掃引したスペクトル、紫外光を28881 cm⁻¹に固定し、赤外光を波長掃引したスペクトルを観測した。各々のスペクトルで観測されたピークの線幅は、それぞれ波長を掃引したレーザーの分解能と一致した。我々はIR-UV LIF法でOHラジカルを検出するのに成功し、紫外掃引、赤外掃引スペクトルで観測されたピークを、それぞれOHのA(v'=0)-X(v''=0)Q₁(3)遷移、X(v''=1)-(v''=0)P₁(4)遷移と帰属した。また、広い波長範囲で紫外光を波長掃引したところ他の回転状態からの遷移が観測できなかったことから、本実験条件下で赤外光を吸収して生成した中間状態(振動励起状態)の回転緩和が無視できることが確

認した。

蛍光強度をNO₂の流量を変化させプロットし検量線を作成した。赤外光強度は100 mJ/pulse紫外光強度は10 mJ/pulseの条件で行った。検量線の傾きから、IR-UV LIF法の感度が $2.7 \pm 0.1 \times 10^{-8}$ signals cm³ molec.⁻¹と求められた。この検出感度と雑音レベルから本実験条件下における、検出限界濃度が決定できる。信号対雑音比が2の場合 1.3×10^9 molec. cm⁻³と求められた。また、同様の実験を1光子LIF法に関しても行い求めた検出感度から、本実験条件下でのIR-UV LIF法と1光子LIF法の検出感度比を $4.4 \pm 1.8 \times 10^{-4}$ と見積もった。

回転緩和の実験では赤外光照射後5及び27 ns後に紫外光を照射し、OHの励起スペクトルを観測した。赤外光はP(4)を用い、紫外光はA(v'=1)-X(v''=1)遷移を用いた。また、放電はH₂/Heで行い、NO₂もHeで希釈した。遅延時間を27 nsとしたときのスペクトルでは回転状態に起因する遷移が観測され、OH(X, N''=3)がN₂により回転緩和していることが見いだされた。各ピーク強度から回転分布が求められ、N''=3の分布比は0.25と求められた。ここで、OHが完全に室温まで回転緩和したとするとN''=3の分布比は0.22になる。緩和が1次の指数関数的に進むと考えると、t秒後のN''=3の分布比 $P_{N''=3}(t) = (1-0.22)\exp(-k_{obs}t) + 0.22$ と表され実験より速度定数は k_{obs} は 1.30×10^6 sec⁻¹となる。速度定数 k_{obs} はN₂の圧力[N₂]に比例し $k_{obs} = k_{rot}[N_2]$ と考えられN₂の圧力と緩和の速度定数 k_{obs} の関係は線形になる。最小二乗法により k_{rot} はN₂の場合 2×10^{-9} cm³ molec.⁻¹ s⁻¹と求められた。同様の実験をArに関しても行い、緩和の速度定数 k_{rot} を 4×10^{-10} cm³ molec.⁻¹ s⁻¹と見積もった。Arの場合の緩和の速度定数は、気体運動論的な衝突の速度定数 2×10^{-10} cm³ molec.⁻¹ s⁻¹とほぼ一致した。

IR-UV LIF法における感度比を評価する目的で吸収のシミュレーションを行った。基底状態(X, v=0)、振動励起状態(X, v=1)、電子励起状態(A, v=0)の3準位系で光吸収、誘導放出過程を考慮し連立微分方程式をたてた。レーザーパルスは時間的に強度がガウス関数型に変化すると仮定した。この連立微分方程式を数値的に解き計算するとIR-UV LIF法の1光子LIF法に対する感度比は実験値 4.4×10^{-4} に対して 7.3×10^{-4} と求められた。

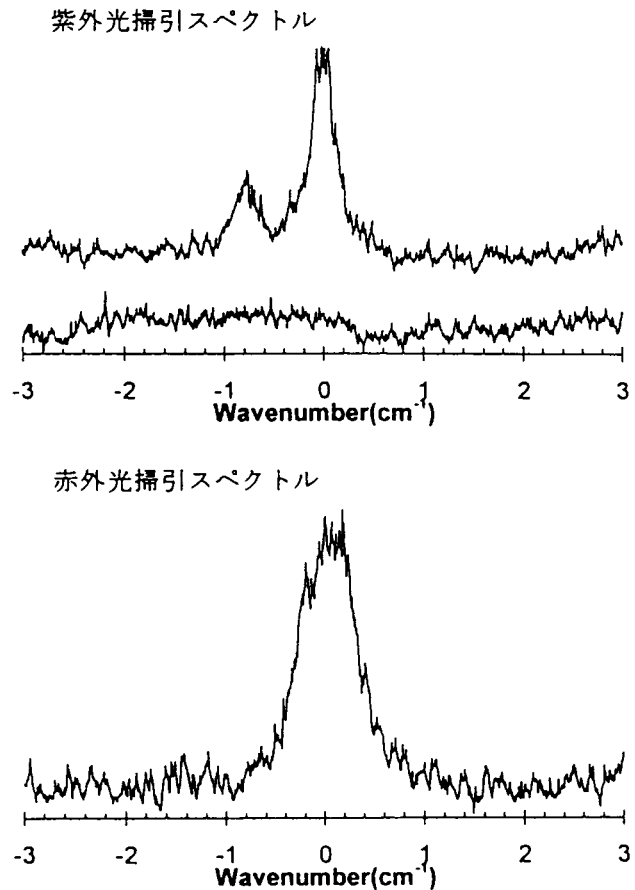


図4. 赤外光・紫外光レーザー誘起蛍光法での励起スペクトル。上側が紫外光を、下側が赤外光を掃引した時のスペクトル。

次に大気圧条件での計測の見積もりをおこなう。大気圧条件では衝突による回転、振動緩和の影響、蛍光消光を考慮する。衝突による緩和として振動励起状態の回転緩和、振動緩和を考え、速度定数をそれぞれ 2×10^{-9} および $< 1.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ とする。大気圧条件では衝突振動緩和の影響は無視でき、また回転緩和はほぼ室温分布まで進んでいる。また、蛍光消光の速度定数を乾燥空気に対して $4.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ とすると、蛍光消光により IR-UV LIF 信号は 0.0015 倍になる。これに大気圧条件による観測領域の OH ラジカルの濃度の増加、吸収線の線幅の増大などを考慮すると、減圧条件(約 3.5 Torr)に比べ 0.2 倍に検出感度が下がることが見込まれる。

ここ数年活発に研究がなされ、実用化されようとしているほかの手法は大きく分けて 2 種類ある。減圧条件下で OH の $A(v'=0)-X(v''=0)$ 遷移を LIF 法で計測する FAGE 法、そして同位体を利用した質量分析法である。FAGE 法では、測定条件を低圧(数 Torr)にすることで、OH 生成の速度を抑え、エアロゾルなどによる散乱光を低減すると同時に OH の発光の減衰を発光寿命を同程度し、それらを時間的に区別している。これらのことから、清浄な大気中ではほぼ干渉効果を制限できると期待されている。この方法の問題点は減圧チェンバーへの大気の導入口での OH ラジカルの消失と、原理的にオゾン干渉が無視できない点である。IR-UV LIF 法は原理的にオゾンによる人為的な OH ラジカルの生成がなく、また大気圧条件下で計測が可能のため大気導入に関する問題がない。同位体 $^{34}\text{S}\text{O}_2$ を用いた質量分析法は OH を同位体でラベルされた $\text{H}^{34}\text{S}\text{O}_4^-$ に変換し濃度を決定する。¹¹⁾ この方法の感度は 5 分間の積算時間で $1 \times 10^5 \text{ molec. cm}^{-3}$ と良く計測時間も短く実際の大気計測も行われている。この方法の問題点は原理的に間接測定法であり、感度校正が必要である点と大気導入に関する OH ラジカルの消失の問題があげられる。IR-UV LIF 法では大気圧条件下で測定可能なため大気導入に関する問題がない。

IR-UV LIF 法の現装置での問題点は感度が低いことである。この原因として考えられるのは散乱光に起因する雑音レベルである。これは、ゲート動作可能な光検出器を用いることで大幅な性能向上が見込まれる。現在もっとも適切と考えられる検出方法は、ゲート動作可能な MCP 型光電子増倍管とフォトンカウンティング法を組み合わせた方法であり、現在より少なくとも 1/100 程度雑音レベルが下げられると考えている。また、本研究で用いたレーザーの繰り返しは 10 Hz で積算回数を 100 回と少なかったが、100 Hz のレーザーで約 17 分の積算で 100000 回の積算が実現できその場合信号対雑音比の向上は 30 倍以上である。さらに、現在の紫外光レーザー強度は 10 倍以上向上させられうる。これらの装置上の改善を行うと 30000 倍の感度向上が見込まれる。

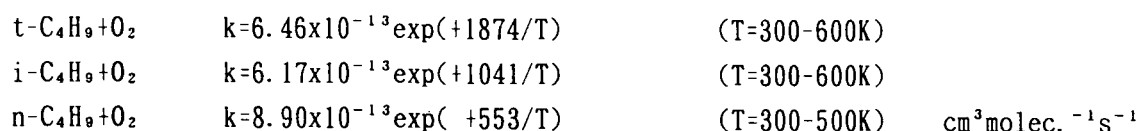
現実の大気計測に向けて、最も大きな課題は測定装置の複雑さである。IR-UV LIF 法では $A(v'=0)-X(v''=0)$ 遷移に比べると赤外、紫外吸収ともに吸収断面積が 1 桁以上小さい。そのためより高出力のレーザーシステムが必要となる。また、2 段階励起を行うため光学的に複雑になり、またレーザー光強度の補正も複雑になる。したがって今後、レーザーシステムの高出力化、高繰り返し、光学的に安定していてかつコンパクトな装置の開発が必要である。

3. 3. 炭化水素分子の酸化反応

光イオン化質量分析法によって、プロピルラジカルの異性体を選択的に検出することができたので、これを用いて酸素原子とプロパンの反応で生成するイソプロピルとノルマルプロピルの生成比を求めた。酸素原子は SO_2 の 193 nm レーザ光分解を用いて生成した。 $\text{SO}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 混合気体の光分

解で生成するイソプロピルラジカルと $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ の光分解で生成するイソプロピルラジカルを Br ランプで検出し、その強度比を比較することにより分岐比を求めた。O/OH + プロパンの反応分岐率として 1.21 ± 0.14 が得られた。酸素原子とアルカンの反応に関しては Cohen が広範な遷移状態理論による計算を行っているが、¹²⁾ この実験結果は彼らの計算結果と良く一致している。

ブチルラジカルは酸素分子との反応により指数関数的に減少し、この減少速度から反応速度定数が容易に求められる。このブチルラジカルの減少速度を 298, 503 および 582K において測定し反応速度定数を求めた。結果は以下のようにまとめられる。



いずれの反応も負の活性化エネルギーを持ち、アルキルラジカルと酸素分子の反応が大きな反応障壁のない付加物を生成して進行する反応であることが予想される。

s-ブチルラジカルの場合には他のブチルラジカル異性体の反応と様相が異なる。s-ブチルラジカルの場合、酸素無添加時の減少速度（熱分解速度）が他の異性体の熱分解速度に比して遅い。また酸素添加時の減少速度は単一の指数関数では表せず、早い成分と壁への拡散速度によって支配される遅い成分の両方がある。このことは s-ブチルラジカルと酸素分子の反応が既に平衡に達していることを示唆している。すなわち、本実験条件下では 600K ですでに天井温度付近に達していると考えられる。s-ブチルラジカルの時間変化は二つの指数関数の和により表わされるが、このふたつの指数関数の前指数関数因子の比から、平衡時の $[\text{RO}_2]$ と $[\text{R}]$ の比を求めることが出来る。この比を酸素濃度にたいしてプロットすると、その比が $\text{R} + \text{O}_2$ の平衡定数を与える。600K で求められた s-ブチルラジカルと酸素分子の平衡定数は $K = (1.51 \pm 0.12) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{molec.}^{-1}$ であった。この平衡定数は今までに直接に測定されたことがなく、通常は Benson の結合加成分則に基づく推定値が主に用いられていたが、この結合加成分則による平衡定数 (9×10^{-15} at 600K) は本実験の結果と 2 倍以内で一致している。

アルキルラジカルと酸素分子の反応の生成物を検出することは反応機構を考える上で重要である。本研究においても光イオン化および電子衝撃イオン化による質量分析法を用いて各々のアルキルラジカル異性体と酸素分子の反応の生成物の検出を試みた。SO₂ の 193nm レーザ光分解により酸素原子を生成し、酸素原子による n-ブタンからの水素引き抜き反応でブチルラジカルを生成した。この場合 n-ブチルラジカルのみならず、s-ブチルラジカルも生成することになる。この系で生成物の検出を試み、C₄H₉O を検出することが出来た。この C₄H₉O はブチルエポキシサイドと考えられる。ブチルラジカルと酸素分子の反応により生成したブチルパーオキシラジカルは付加した酸素による分子内水素引き抜きによりヒドロパーオキシブチルラジカルを生成する。さらにこのヒドロパーオキシラジカルはエポキシサイドと OH に分解するか、またはオレフィンと OH₂ ラジカルに分解する。n-ブチルラジカルと s-ブチルラジカルに酸素分子が付加し、パーオキシラジカルの分子内水素引き抜きを経て分解してエポキシサイドを生成するという機構で実験結果を矛盾なく説明できることがシミュレーションにより確かめられた。

TBHP に ArF レーザーを照射した結果 C₄H₉O が検出されたが、これはブチルエポキシサイド (I_p = 9.4 eV) と考えられる。なお、オレフィン (ブチレン) の検出も試みたが、ブチルラジカルに起因する大きなバックグラウンド信号のために有意な信号は検出されなかった。全圧が 2.9 Torr (He) の

場合、レーザー照射後、4msec程度で信号は立ち上がり、その後信号強度は減衰せず一定となる。この信号はTBHPの光分解により生成した、5.2kcal/molの余剰エネルギーを持つヒドロパーオキシブチルラジカルの分解により生成したエポキサイドに起因すると考えられる。このことを確認するためには圧力依存を調べればよい。すなわち高圧ではTBHPの分解による振動励起したヒドロパーオキシブチルラジカルの振動緩和が早くなるためにエポキサイドの生成速度は遅くなり、かつ生成量も減少することが予想される。

一方ここで用いた装置では反応生成物を反応管のピンホールから光イオン化室に吹き出しているが、このために検出感度は反応管内の全圧に依存する。このことによる効果をさけるためにここでは全圧を一定として、振動緩和にたいする効率の良い第三体と考えられるCF₄を添加し、添加するCF₄の量とともに生成速度及び生成量が低下する事が見いだされた。この結果の定量的な検討については未だ十分ではないが、観測したシグナルはヒドロパーオキシブチルラジカルの分解により生じたエポキサイドであり、この場合の分解の反応障壁は5.2kcal/molより低いことが予測される。

4. 本研究により得られた成果

大気中微量成分分子(CFC-112, HCFC-123等)の紫外線領域における光吸収断面積を室温、低温で精密に求め、計算した各高度での太陽紫外線強度分布を用いて、光解離寿命を求めた。高度10kmではどの分子も10年以上の寿命であり、20kmではCFC-113, HCFC-123は100年程度であり、30kmでは数年以下であった。赤外-紫外二重共鳴レーザー誘起蛍光法で低濃度のOHラジカルの検出に成功し、現有装置でのOHラジカルの赤外-紫外二重共鳴レーザー誘起蛍光法による検出限界を 1.3×10^9 molec./cm³と求め、1光子レーザー誘起蛍光法に対する感度比を 4.4×10^{-4} と見積もった。ガウス関数型のレーザー光パルスを仮定し、二重共鳴吸収のシミュレーションを行って、感度比として 7.3×10^{-4} が得られた。光イオン化質量分析法とレーザー光分解法を用いて、アルキルラジカルの異性体を選択的に検出する手法を開発し、O/OH + プロパン反応によるノルマルおよびイソプロピルラジカルの生成分岐比を実験的に求めた。さらにブチルラジカルの四つの異性体について酸素分子との反応速度の温度依存を300-600Kにおいて測定した。特にs-ブチルラジカルについては600K付近でO₂との平衡が観測され、平衡定数を求めることが出来た。酸素分子とブチルラジカルの反応生成物としてブチルエポキサイドが検出されたが、この生成機構を検討するためにt-ブチルヒドロパーオキサイドからの水素引き抜きによりヒドロパーオキシブチルラジカルを生成しその分解生成物であるブチルエポキサイドを検出した。

5. 参考文献

- (1) V. Ramanathan, R. J. Cicerone, H. B. Singh and J. T. Kiehl, *J. Geophys. Res.*, **90** 5547 (1985).
- (2) 富永健、巻出義紘、化学総説No. 11” フロンの環境化学と対策技術(学会出版センター、1991) p. 27
- (3) C. Hubrich and F. Stuhl, *J. Photochem.*, **12** 93(1980).
- (4) 鷲田伸明、分光研究、**40** 235 (1991).
- (5) P. S. Stevens, J. H. Mather, and W. H. Bruce, *J. Geophys. Res.*, **99** 3543(1994).

- (6) N. Washida and K. D. Bayes, *J. Phys. Chem.*, 84 1309 (1980).
- (7) I. H. Suzuki, S. Nakae, M. Koike, Y. Kanno, and E. Ishiguro, *Bull. Electrotech. Lab.*, 52 60 (1988).
- (8) R. P. Ruiz and K. D. Bayes, *J. Phys. Chem.*, 88 2592 (1984).
- (9) R. T. Watson, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 6 871 (1977).
- (10) J. E. Mentall, J. E. Frederick, and J. R. Herman, *J. Geophys. Res.*, 86 9881(1981).
- (11) D. J. Tanner and F. L. Eisele, *J. Geophys. Res.*, 100 2883(1995).
- (12) N. Cohen, *Int. J. Chem. Kinet.*, 23 397 (1991).

6. 研究発表の状況

6. 1. 論文

- (1) A. Miyoshi, K. Ohmori, and H. Matsui, "Reaction rates of atomic oxygen with straight chain alkanes and fluoromethanes at high temperatures", *Chem. Phys. Lett.*, 204 241 (1993).
- (2) A. Miyoshi, K. Tsuchiya, N. Yamauchi, and H. Matsui, "Reaction of atomic oxygen with selected alkanes", *J. Phys. Chem.*, 98 11452(1994).
- (3) K. Tsuji, K. Shibuya, and K. Obi, "Intermolecular vibrations of the complex of NO in the $n\sigma$ Rydberg states and Ar", *Laser Chem.*, 15 157(1995).
- (4) A. Miyoshi, N. Yamauchi, and H. Matsui, "Site-specific branching fractions for the (3P) and OH + C₃H₈ reactions", *J. Phys. Chem.*, in press.
- (5) I. H. Suzuki, M. Koike, and Y. Kanno, "Photoabsorption cross sections of small molecules containing fluorine atoms in the ultraviolet radiation region", *Bull. Electrotech. Lab.*, in press.
- (6) K. Tsuji, K. Nakata, and K. Shibuya, "Infrared-ultraviolet double resonance detection of OH radical", to be published.

6. 2. 口頭発表

- (1) 鈴木功、小池正記、菅野義之、"温暖化関連気体の紫外線吸収断面積"、環境技術研究総合推進会議、第2回成果発表会(つくば)、1994年。
- (2) 中田清、辻和秀、渋谷和彦、"赤外・紫外二重共鳴法によるラジカル計測"、分子構造総合討論会(東京)、1994年。
- (3) I. H. Suzuki and M. Koike, "Photoabsorption cross sections of chloro-fluoro-carbon molecules in the ultraviolet radiation region", 11-th Int. Conf. Vacuum Ultraviolet Rad. Phys. (Tokyo), 1995.
- (4) 中田清、辻和秀、渋谷和彦、"赤外・紫外二重共鳴法によるOHラジカルの計測"、日本化学会第69回春季年会(京都)、1995年。
- (5) 辻和秀、渋谷和彦、"赤外・紫外二重共鳴法によるOHラジカルの濃度計測"、日本化学会第70回春季年会(東京)、1996年。