

A-1 オゾン層の回復を妨げる要因の解明に関する研究

(2) 成層圏の冷却化に伴う極成層圏雲の組成及び反応の変化に関する研究

独立行政法人産業技術総合研究所

環境管理研究部門

環境分子科学研究グループ

佐藤優・瀬戸口修

環境管理研究部門長

指宿堯嗣

東京大学大学院工学研究科

幸田清一郎

平成11～13年度合計予算額 26,900千円

(うち、平成13年度予算額 8,044千円)

〔要旨〕温室効果気体増加により増加が懸念され、オゾン層破壊の定量化に不可欠である極成層圏雲(Polar Stratospheric Clouds; PSCs)の組成及び不均一反応の解明を目的とした一連の室内実験を実施した。PSCsの平均粒径は小さいが、15 μm 程度に達する硝酸を包含した巨大粒子も見出されており、遠隔赤外分光観測スペクトルに影響している可能性がある。光散乱が卓越する条件を模擬した高角度反射FTIR光学系で得られるスペクトルは、観測されたPSCsの赤外スペクトルを良く再現するが、スペクトルは粒子と空気との実屈折率が一致するところで透過率が增大するクリスチャンセン効果によりキャラクタライズされることが分かった。クリスチャンセン効果の出現する帯域は物質固有であるが、PSCs同定に対する可能性を実験的に検討した結果、PSCs組成同定はほぼ可能であろうと結論された。極成層圏条件で存在が予想されるハロゲン酸化物及びそのラジカルの検出・測定技術が確立されていないことから、ClO_x、BrO_xラジカルの検出法として、負イオン質量分析法の検討を行い、ClO₃⁻、ClO₄⁻の負イオンが気相に安定に存在することを示した。成層圏の冷却化で増加が予想される反応性ハロゲン類の大気化学を検討するため、ヨウ素の気液界面の取り込み過程を実測し、塩素、臭素についてはヨウ素の結果から推定した。測定結果は近年のモデル研究と一致し、ハロゲン分子種の取り込みはかなり小さいことが明らかになった。PSCs上の活性窒素酸化物の挙動解明のため、100 K程度の低温で作成した氷薄膜にNO₂を吸着させ、193 nmで光脱離させて脱離化学種の飛行時間分析を行った。主要脱離生成物はNO₂、NO、O₂であり、NOの飛行時間スペクトルは1700Kと100Kの2成分からなる。脱離の収率やNOの2成分間の比率は氷の形態に依存し、アモルファス氷の場合に脱離の収率が小さく、氷内部の細孔に捉えられたN₂O₄からの光脱離生成物の脱離が困難なことが主要原因である。PSCsにおいてもその形態まで考慮した不均一反応の理解が必要であると推定される。

〔キーワード〕極成層圏雲、クリスチャンセン効果、負イオン質量分析、取り込み、表面光脱離

1. はじめに

近年、下部成層圏中のハロゲン濃度は世界的に実施されたオゾン層保護対策の効果もあって減少に転じていることが観測的にも確認されている¹⁾が、オゾン層破壊の規模がそれに歩調を合わせて減少したという確認はなされていない²⁾。その原因の一つとして、温室効果気体の成層圏中

濃度の増加に伴う成層圏の冷却化に起因する極成層圏雲(Polar Stratospheric Clouds; PSCs)発生頻度の増加が考えられる。PSCsは気相均一反応とは桁違いに高速な不均一反応を起こす表面を提供することで Cl_2 や HOCl のような光化学的に分解されやすいハロゲン化合物を効率良く生成させる一方で、それ自身は重力落下により成層圏から除去されてハロゲンの触媒的オゾン破壊を停止する働きを持つ NO_x を成層圏から対流圏へと持ち去ることにより、オゾン層の破壊に大きく関与している³⁾。PSCsは硝酸3水和物(Nitric Acid Trihydrate; NAT)形成温度付近のある一定温度以下のみで存在可能である⁴⁾ため、温室効果気体濃度の増加に伴う極成層圏の冷却化により増加したPSCsによる極成層圏中の不均一反応の広がり、ハロゲン化合物濃度の低下を補償してオゾンの破壊を継続させている可能性がある。人類活動に伴う温室効果気体の排出による大気中濃度の増加が今後も懸念される中で、成層圏の冷却化に伴い生じるであろうPSCs及びその反応における変化を予測することは重要である。

PSCsの観測は、過去に地表からのライダー観測⁴⁾や気球⁵⁾及び高高度航空機⁶⁾を用いた現場サンプリング等の様々な手段を用いて実施されてきたが、極成層圏全域の時間分解能の高い観測には人工衛星搭載機器によるリモートセンシングが、今後より重要になってくるであろう。PSCsの組成を知るためには分子の情報が直接得られる赤外帯域が最も有利であろうと考えられ、人工衛星にもCLEAS⁷⁾(地球周縁放射観測)、HALOE⁸⁾、ILAS^{8),9)}(太陽掩蔽法)等、赤外分光機器によりPSCsの観測が実施されているが、これまでのところ、赤外遠隔探査によってはPSCsの相及び組成が決定されたとの報告はなされていない。PSCsの直接サンプリング結果からは粒径が $15\ \mu\text{m}$ にも達する HNO_3 巨大粒子の存在が確認されている⁹⁾が、このような巨大粒子の存在は、個数は少ないものの質量が大きいことにより、赤外波長領域で光散乱を起こして観測されるスペクトルに影響を及ぼしている可能性が高い。光散乱を含めた取り扱いが必要であろう。そこで、硝酸3水和物(Nitric Acid Trihydrate; NAT)をはじめとするPSCs候補物質に対して、光散乱が卓越する条件での赤外スペクトルについて検討した。

成層圏の冷却化によって、成層圏中のハロゲンは比較的高温では存在しない OCIO_2 、 ClOO 、 BrOO あるいは Cl_2O_4 、 Cl_2O_5 、 Cl_2O_7 などの形態をとるようになる。これらは、冷却化による熱力学的な平衡の変化、気相反応生成物・不均一反応生成物の変化によってもたらされることが予想される。また気相に存在する ClO 、 OCIO などの反応過程に変化が予想される。しかしながら、平衡論的な存在量の推算のための熱力学データ、速度論的なモデリングによる検討のための、速度定数の温度依存などの情報は、極めて少ない。その理由は、このようなハロゲンの酸化物・酸化物ラジカルの気相の検出・測定技術が確立されていないことにある。そこで、検出・測定技術の確立を目指して負イオン質量分析法により検討した。

成層圏オゾンの消長にはPSCs上の不均一反応、および表面光化学反応が大きな関係を持つと考えられるが、物理化学的、あるいは反応論的な知見は十分とは言えない。そこで、ここではハロゲン的一种としてのヨウ素分子の界面から液相への取り込みを測定してその重要性を検討した。また、塩素及び臭素に対してはヨウ素で得られた実験値から取り込み速度を推測した。さらに、PSCsを模擬した氷表面へ NO_2 を吸着させ、その状態から紫外レーザー照射によって脱離して行く化学種の飛行時間分析を行って氷表面吸着状態と光化学反応過程の関係を検討した。

2. 研究目的

将来、成層圏中の温室効果気体濃度が増加して成層圏の冷却化が進行した条件でのPSCsの組成及び反応がどのように変化するかを明らかにすることを目標にする。そのためにはまず、PSCsそのものが解明される必要があるが、現状ではPSCsの相及び化学組成が赤外遠隔観測からは明らかになっていないので、赤外分光観測データ中に存在するはずのPSCs情報を引き出すための方法論を確立することを目的とした。オゾン層の破壊に直接関与するハロゲン化合物やNO_xの成層圏中の存在及び反応挙動は、共存する化合物、温度、PSCs等の表面の存在等の環境条件により影響を受けるため明らかにする必要がある、それらの決定を目的とした。より具体的な目的については以下に列記する。

2. (1). PSCsの相・組成の赤外分光法による決定

実大気条件で巨大粒子のPSCsが存在することにより、観測されるPSCsの赤外分光スペクトルは粒子による散乱の影響を受けていることが考えられるが、この条件下でどのような赤外スペクトルが得られるかを、過去に観測されたもしくは存在が確認されている組成のPSCs候補物質を用いた室内実験から明らかにし、散乱が存在する条件下でのPSCsの赤外分光スペクトルからPSCsの組成を同定することを目的とした。

2. (2). ハロゲンラジカル等の検出法の開発

ハロゲン酸化物 (Cl_xO_y, Br_xO_y) の実験室における生成・検出法を開発することを目的とした。これによって、ハロゲン酸化物ラジカルの熱力学的な安定性の実験的な検討、反応速度定数、とくにその温度依存性の測定を可能にすることが主要なねらいである。

2. (3). ハロゲン分子種のエアロゾルへの取り込み過程の解明

エアロゾル等の界面に対する、気相化学種の衝突頻度は分子運動論によって定量的に計算することができる。しかし、衝突した分子の一部が取り込まれるだけであり、その割合は種々の条件に依存する。現象論的には、衝突回数に対して、界面の内部へ実効的に取り込まれる割合を取り込み係数と称し、これが気液の間の行き来を決める速度論的な取り扱いにとって最重要な係数である。本研究では、ヨウ素について気液界面での取り込みを実測し、他のハロゲン分子種についてはその結果から推算することによって、他のハロゲン分子種についても取り込み係数の定量的な検討を行うことを目的とした。

2. (4). PSCsと大気微量成分との相互作用の解明

成層圏オゾンの消長には極成層圏雲 (PSCs) 上の不均一反応、および表面光反応が大きな関係を有していると考えられるが、物理化学的、あるいは反応論的な知見は十分とは言えない。そこで本項では、PSCsを模擬した氷表面へのNO₂の吸着を行い、その昇温脱離スペクトルから吸着状態を知ると共に、吸着した状態への紫外レーザー光の照射を行って、脱離してくる化学種の質量分析、飛行時間分析によって表面の光化学過程を検討することを目的とした。特に氷薄膜の作成条件によって光化学過程がどのような影響を受けるかを検討し、氷薄膜への吸着状態、その光化学反応への影響を明らかにすることを目的とした。

3. 研究方法

3. (1). PSCsの相・組成の赤外分光法による決定

散乱光が卓越する条件は、赤外光を透過する臭化ヨウ化タリウム(KRS-5)基盤を冷却してその上に気相から水/硝酸蒸気を堆積させて形成した模擬PSCsフィルムを84度の高角度反射光学系の光路条件にフーリエ変換赤外(FTIR)光学系をアラインメントすることで設定した。この条件で観察される赤外スペクトルは透過法で得られるスペクトルとは大きく異なっていて、組成の直接的判定が困難であることから、模擬PSCsの載った堆積基盤及びTGS検出器の位置を切り替えることで透過スペクトルも測定できるように装置を設定している。これにより、単一の模擬PSCsに対して、透過スペクトルで相及び組成を確認しながら高角度反射スペクトルを測定することが可能になっている。装置の概略を図1に、測定例を図2に示す。

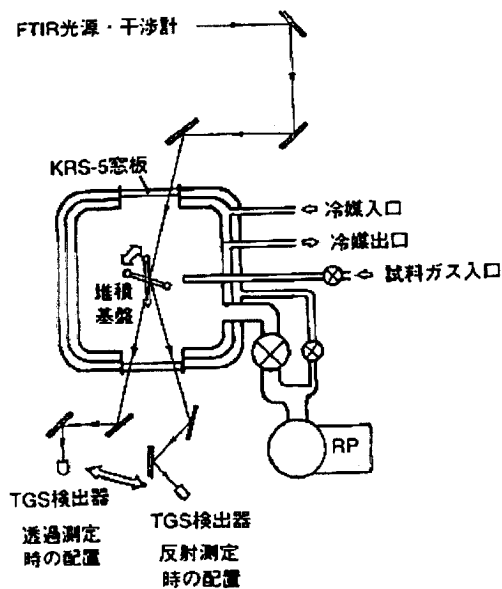


図1 高角度反射及び透過FTIR測定装置

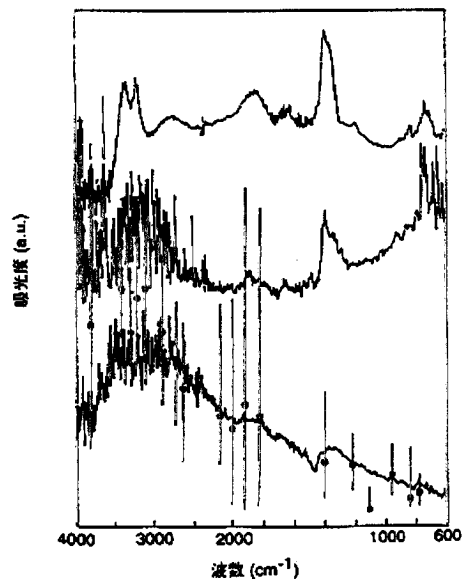


図2 NATフィルムの透過(上)、反射(下)スペクトル及び後者のKK変換結果(中)

模擬PSCsが位置するチャンバーは真空断熱された内部に冷媒が循環する三重殻構造を持ち、チャンバー内部は成層圏条件を模擬して減圧下で冷却させられ、さらに低温に冷却させられた堆積基盤上に気相から水/硝酸蒸気の昇華堆積で模擬PSCsを作成する。温度は基盤及び空間に設置されたKタイプ熱電対により、圧力はバロトロンゲージ(MKS社121AA-01000B)により監視されている。赤外スペクトルは日本分光FT/200もしくはパーキンエルマーSpectrum Oneにより測定し、典型的に 2cm^{-1} 分解能で20回積算したものをデータとした。また、後述したように、高角度反射スペクトルはクリスチャンセン効果によってキャラクタライズされるが、クリスチャンセン効果をより詳細に調査するために、図3に示した光学系で数 $10\ \mu\text{m}$ オーダーの SiO_2 粒子のエアロゾル雲の赤外スペクトルについても検討している。圧搾空気と布スクリーンにより凝集のない濃厚なエアロゾル雲を生成させ、それをFTIRの平行光束中に分散させてスペクトルを得ている。

空中分散粒子の赤外スペクトルの計測スキーム

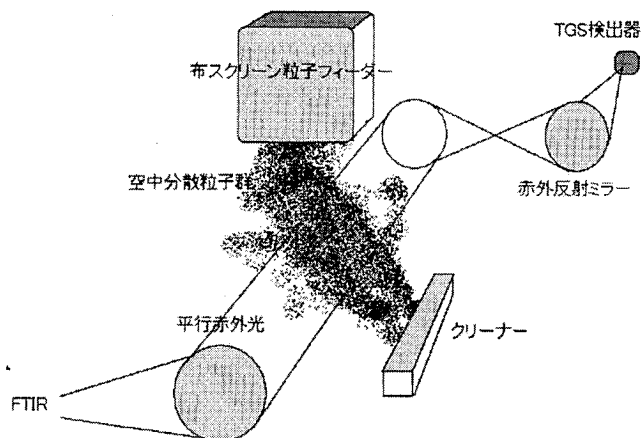
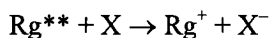


図3 SiO₂エアロゾル雲のクリスチャンセン効果の測定方法

3. (2). ハロゲンラジカル等の検出法の開発

本研究では、負イオン質量分析法を用い、ハロゲン酸化物とラジカルの検出を試みる。この手法は、電子親和力の大きいハロゲンの酸化物・酸化物ラジカルに対しても適用可能であることが予想される。イオン源には、電子衝撃によって発生した高リユードベリ状態の希ガス原子 (Rg^{**}) を用い、対象分子との衝突によって負イオンを生成させた。



実験手法および装置の評価のために、NO₂, CH₃O₂などの検出の確認し、これらに対する感度を測定した(図4)。

ClO_x系のラジカルに関しては、比較的安定で単離可能な、ClO₂及び、その光分解で生成することのできるClOの検出を行った。さらに、これまで検出が行われていないClO₃, ClO₄などの塩素酸化物ラジカルの検出を試みるために、前駆体としてCl₂O₇, HClO₄を用いた。Cl₂O₇は過塩素酸のP₂O₅による脱水反応により合成し、赤外吸収スペクトルにより確認した。HClO₄は過塩素酸の過塩素酸Mgによる脱水によって得た。

3. (3). ハロゲン分子種のエアロゾルへの取り込み過程の解明

インピンジング・フローの場合において、化学種の界面近傍の濃度分布をレーザー分光法を用いて直接的に測定する¹⁰⁾ことにより、気相から水相へのハロゲン化学種の取り込み過程を観測し、取り込み係数を求めた。この取り込みに対する、種々の環境条件の影響を解明し、結果を液相での反応や拡散との相互関係を含めて解析した。

3. (4). PSCsと大気微量成分との相互作用の解明

試作した紫外レーザー照射による表面光脱離質量分析実験システムを図5に示す。真空チャンバーA内に氷薄膜を作成するNi板がある。これは直結した液体窒素溜りにより冷却し、また組み込

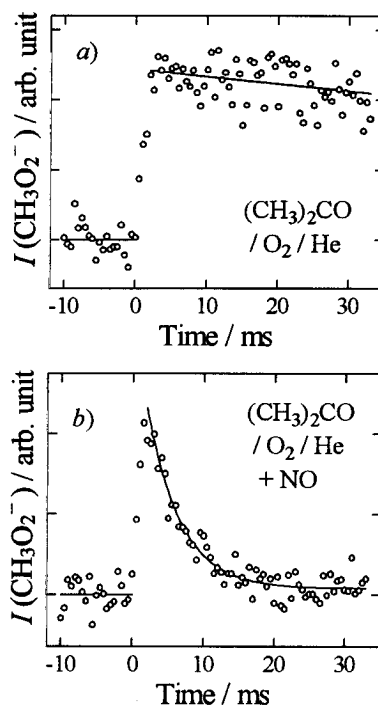


図4. CH₃O₂の観測と反応

んだヒーターによって温度調節することができる。水蒸気を導入して100 K程度において基板に堆積させて薄膜を作成し、さらにNO₂を含む気体を導入して吸着させる。100 K程度の低温で堆積させた氷薄膜にそのままNO₂を吸着させた場合と、一度堆積させた氷薄膜を140 K程度で2-3時間アニールして再度100 K前後に戻してNO₂を吸着させた場合とを比較検討する。氷の状態は100 K程度で堆積させた場合にはアモルファス、一度140 Kまでアニールさせて再冷却すると結晶的になると考えられる。

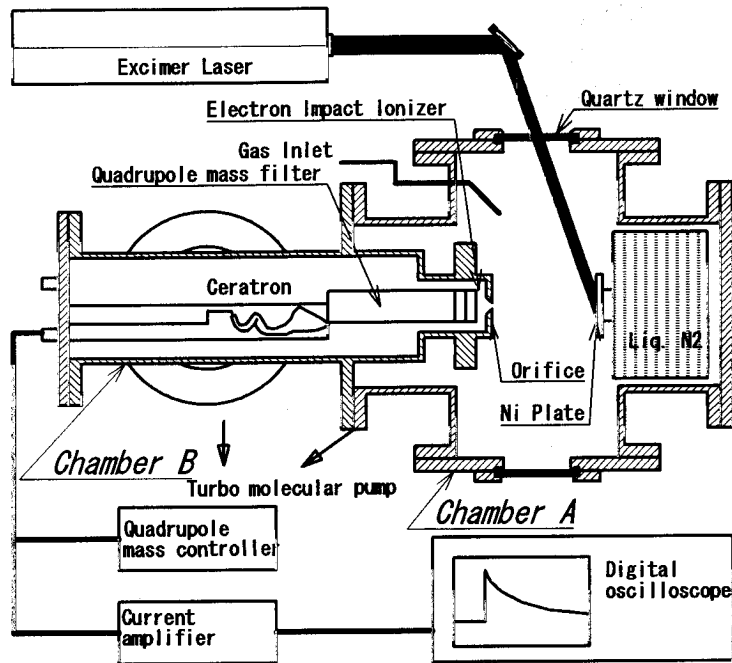


図5 表面光脱離質量分析実験システム

上述のNO₂の吸着状態に対して紫外レーザー光を導入して、その結果脱離してくる成分をチャンバーB内の四重極質量分析計へ導く。電子衝撃でイオン化し、質量分析、並びに飛行時間スペクトルを測定する。また、紫外レーザー光照射は行わずに、基板の温度を上昇させて脱離スペクトルを測定することも可能である。紫外レーザーは主にArFレーザー（193 nm）を用いたが、KrF（248 nm）、XeCl（308 nm）等のレーザーを用いることも可能である。

4. 結果・考察

4. (1). PSCsの相・組成の赤外分光法による決定

β -NATフィルムを高角度反射法で測定すると図2下の曲線に示す赤外分光プロファイルが得られる。このプロファイルは図2上の曲線で示した同一フィルムの透過法で測定されるプロファイルとは大きく異なっている。透過法で測定されたプロファイルが明らかに文献¹¹⁾に示されている β -NATのスペクトルと一致しているのに対して、高角度反射法で得られるスペクトルは全く一致しない。その一方で、この曲線は、それに載るような形で示された、点及びそれに付属する誤差棒で表わされている航空機からの高分解能FTIRによるタイプI PSCs¹²⁾(氷の霜点よりも高い温度で観測されるPSCsでNAT、Nitric Acid Dihydrate(; NAD)、H₂SO₄/HNO₃/H₂O Supercooled Ternary

Solutions(; STS)のいずれかであろうと考えられている¹³⁾と非常に類似した赤外分光プロファイルを持っている。高角度反射法で得られたスペクトルで注目されるのは 1410cm^{-1} 付近で吸光度が小さくなっていることで、この波数は透過法でのスペクトルでは 1380cm^{-1} の大きな吸収ピークが始まる部分に相当している。この波数領域での β -NATの実数屈折率¹⁴⁾は 1415cm^{-1} で1.095を示し、その周囲の例えば 1373cm^{-1} における1.390及び 1454cm^{-1} における1.300と比較して、空気の1.0003の値との差が小さくなっている。これより 1410cm^{-1} 付近の小さな吸光度は、周辺の波数よりも散乱の効果が小さくなっていることに起因している。この現象はクリスチャンセン効果¹⁵⁾として知られているものであり、近年、Arnott他により、実験的に生成させた水¹⁶⁾及び氷¹⁷⁾の雲について検討されている。基盤上の氷フィルムに対して観察される高角度反射スペクトルは、図6に示すように、Arnott他¹⁶⁾の空中の氷粒子群が示す前方散乱光の赤外スペクトルと本質的に同一であり、堆積基盤の高角度反射スペクトルでは散乱成分が卓越していることを意味している。ゆえに、高角度反射光学系による堆積フィルムの測定は、エアロゾルの光学特性の評価に使用できると考えられる。

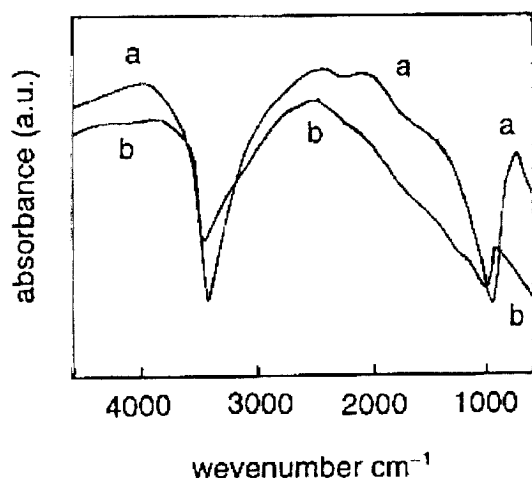


図6 氷粒子の前方散乱光(a)¹⁶⁾及び氷堆積フィルムの高角度反射光(b)の赤外スペクトル
 3400cm^{-1} 付近及び 980cm^{-1} 付近ではクリスチャンセン効果に伴い吸光度が小さい。
 なお、(a)の氷粒子は $D=9.8\ \mu\text{m}$ の実効粒径を持っている¹⁶⁾。

クリスチャンセン効果の特性を調べることを目的に、粒径の制御が氷やNAT等の模擬PSCsよりも簡単である SiO_2 粒子を用いて、図3に示した光学系で検討した。 SiO_2 粒子は篩い分けにより $75\text{-}45\ \mu\text{m}$ 、 $45\text{-}32\ \mu\text{m}$ 、 $32\text{-}20\ \mu\text{m}$ 、 $20\ \mu\text{m}$ 未満の4つの粒径区分に分級したものをを用いた。室温常圧下で空中に分散させた SiO_2 は図7のようなスペクトルを示したが、いずれの粒径区分でもクリスチャンセン効果による透過率の高い領域が 1305cm^{-1} 付近に出現した。検討した粒径範囲では、粒子が小さくなるほどクリスチャンセン効果が顕著に出現する傾向を示した。また、粒径が大きい場合には吸収ピークとクリスチャンセン効果の現れる帯域との吸光度差が小さくなる傾向を示したが、いずれの実験も同一質量(100mg /スペクトル)の試料を用いている。これらのスペクトルの平均値からの偏差を図7下のプレートに示したが、クリスチャンセン効果が出る 1305cm^{-1} で、全てのトレースが一致しており、この帯域ではほぼ純粋に分子の吸収による寄与のみが現れ

ていることを暗示している。これより、クリスチャンセン効果を示す帯域における吸光度の値はエアロゾルの量を知る手がかりを与えるであろうことが示唆される。

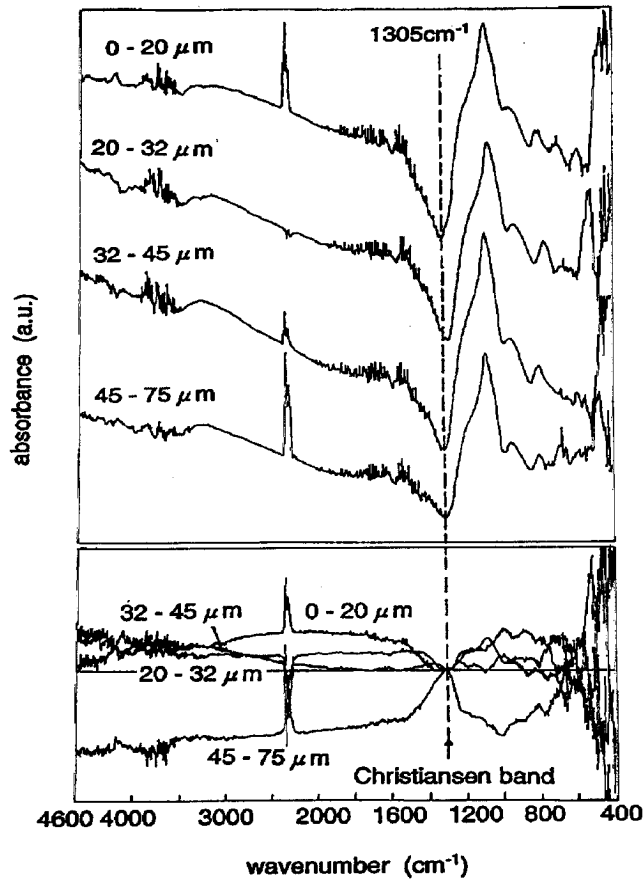


図7 粒径に対するクリスチャンセン効果の変化(SiO_2 空中分散粒子)

タイプ I PSCsの候補物質であるNAT及びNADについて、高角度反射スペクトルにより検討した結果を図8及び9に示す。NATについては β タイプのもをいくつかの光学深度に対して示したが、いずれも図7の SiO_2 のケースと同様に、 1410cm^{-1} 付近の一定の波数でクリスチャンセン効果が出現している。NADについては図9に示したスペクトルがいずれも純粋なフィルムではなく混合物になっていることもあるが、NATのようにスペクトルを明快に説明することは困難である。Toon他¹⁴⁾の実数屈折率値からはNADでは 1470cm^{-1} 付近及び 1300cm^{-1} 付近でクリスチャンセン効果が出現するはずであるが、図からも明らかなように、一致の程度は良くない。良く合っているように見える最も下のトレースは、透過スペクトルではNitric Acid Monohydrate (NAM)との混晶になっており、高角度反射スペクトルからNADであると判断したのでは同定を誤ることになる。なお、NAMに対しては 1327cm^{-1} 及び 1392cm^{-1} 付近にクリスチャンセン効果が出現するはずであるが、このケースでは最も実屈折率が小さくなる 1350cm^{-1} 付近(1342cm^{-1} で $0.793^{14)$ を中心とした 100cm^{-1} 程度の幅広い波数域で単一の透過率の高い領域が出現する 경우가多く、2つの高い透過率領域を持つことの多いNADとは対照的であった。アモルファス組成のフィルムに対しては、NAD同様に解釈が困難で、明快な結果は得られなかった。ただ、NAD及びアモルファスフィルムの高角度反射ス

ペクトルは、明らかにNATやNAM、さらには氷には帰属できない形状を示すため、NAD、NAM、氷のいずれでもないとする事は可能であるため、大気中でも同様に観測できれば、以上の4分類へは区分可能であろう。

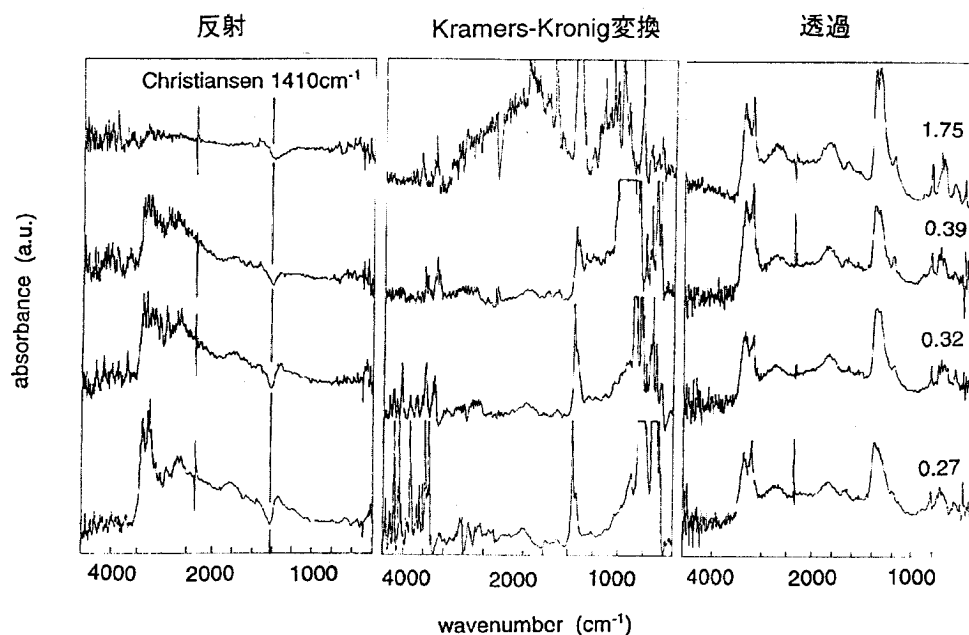


図8 β -NATの反射（左）、そのKramers-Kronig変換結果（中）及び直近の透過スペクトル
透過スペクトル中の数値は 1380cm^{-1} における吸光度を示す。

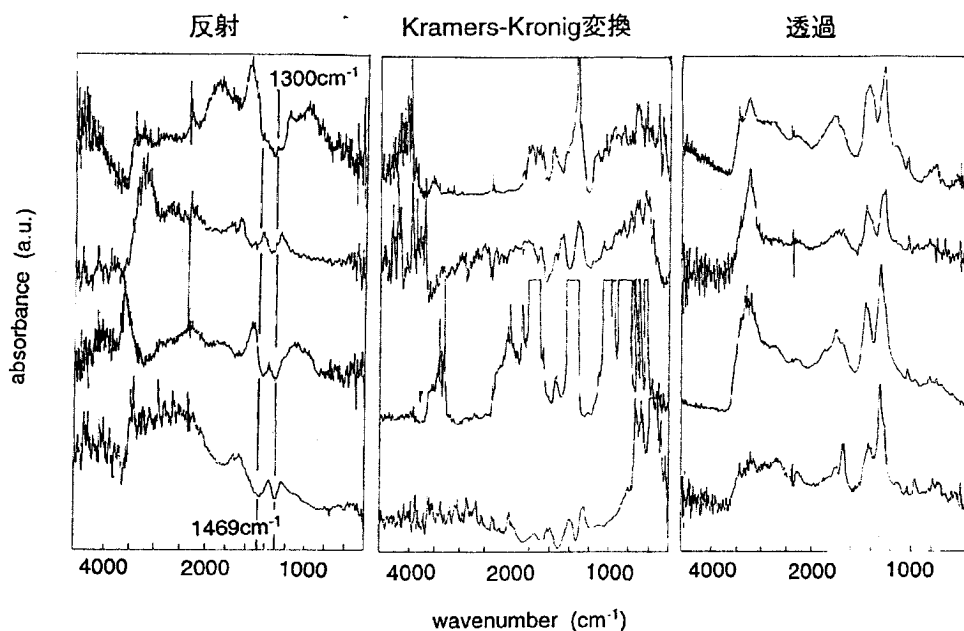


図9 NAD含有フィルムの反射（左）、そのKramers-Kronig変換結果（中）及び透過スペクトル
上から α -NAT、氷、 α -NAT、及びNAMとの混晶になっている。

4. (2). ハロゲンラジカル等の検出法の開発

4. (2). ①. 装置・検出手法の評価

負イオン質量分析法装置の開発と改良は、まず、取り扱いの容易な NO₂ 分子を試料として行った。イオン源構造の最適化を行った結果、希ガスとして Ar を用いた場合には感度 22000 counts s⁻¹ mTorr⁻¹、検出限界 7×10¹⁰ molecules cm⁻³を得た。さらに希ガスとして Xe を用いることで、真空紫外発光由来のノイズが低減し検出感度が増大することが見出され、感度 60000 counts s⁻¹ mTorr⁻¹、検出限界 8×10⁹ molecules cm⁻³を得た。

次に CH₃O₂ ラジカルを、アセトンの光分解によって生成した CH₃ ラジカルと O₂ との再結合反応によって生成し、その感度および、速度論的測定への応用可能性を検討した (図 4)。検出感度は、NO₂ に比較して 1/3 程度 (18000 counts s⁻¹ mTorr⁻¹) となったが、速度論的な測定には耐えうる検出限界 (5×10¹⁰ molecules cm⁻³) を示した。速度論的測定のために不可欠な検出の時定数の検討も同時に行ったが、約 3~4 ms となり、速度論測定に利用可能であることが示された。

4. (2). ②. ClO_x の測定

ClO_x 型の分子のうち比較的安定性が高く、気体試料として合成することが可能な OClO 分子についてその検出と感度の測定を行った。OClO は Cl₂ を亜塩素酸ナトリウム (NaClO₂) カラムに通過させることで、定量的に生成することができた。図 10 に Cl₂ を NaClO₂ カラムに通す前と通した後の気体の質量スペクトルを示す。OClO の検出感度は Cl₂ よりもよいが、200 counts s⁻¹ mTorr⁻¹ 程度で検出限界は 3×10¹² molecules cm⁻³ となった。

次に、この OClO を 351 nm エキシマ (XeF) レーザ光分解することによって ClO の生成を試みた。

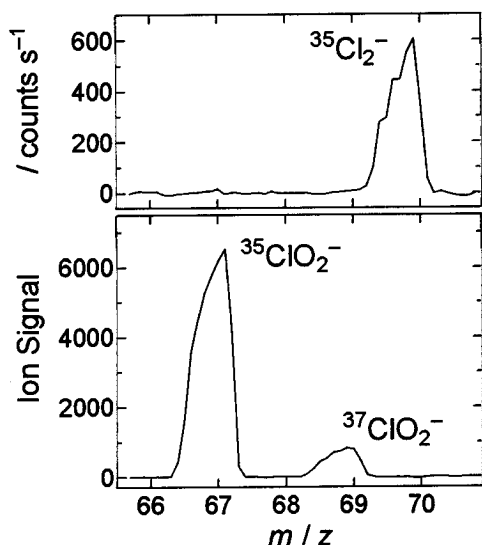
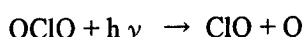


図 10. OClO の生成と検出

(上: Cl₂ を NaClO₂ カラムを通す前
下: Cl₂ を NaClO₂ カラムを通した後)

観測された ClO の時間変化を図 11 に示す。

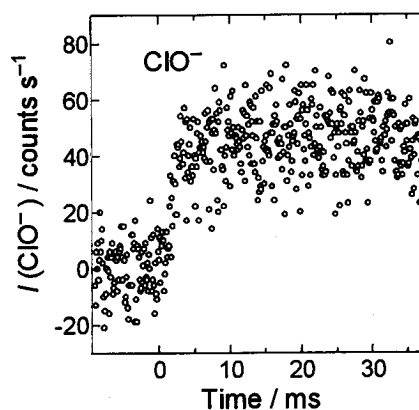
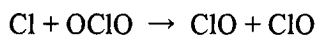
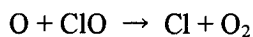


図 11. OClO の光分解で生成した ClO の時間変化

後続反応、



を考慮した上で検出感度を見積もると $20 \text{ counts s}^{-1} \text{ mTorr}^{-1}$ 、検出限界 $3 \times 10^{13} \text{ molecules cm}^{-3}$ となった。

得られた検出感度は NO_2 と比較して OCIO で2桁、 ClO で3桁程度低く、期待されたものよりも小さい。

4. (2). ③. Cl_2O_x の測定

図12に合成した Cl_2O_7 の負イオン質量スペクトルを示す。親イオンは検出されなかったが、フラグメントとして ClO_3^- , ClO_4^- が検出され、これらの負イオンが気相で安定に存在することが示された。次にこの Cl_2O_7 の光分解によって生成すると予想される、 ClO_4 , ClO_3 , ClO_2 などの検出を試みた。図13に Cl_2O_7 を 193 nm の光分解したときに観測された、 ClO_2 の信号の時間変化を示す。他の質量数も詳細に観測を行ったが、 ClO_3 , ClO_4 などの生成を示す明確な信号は得られなかった。

さらに、 HClO_4 を前駆体とした実験でもフラグメントとして ClO_3^- , ClO_4^- が検出されたが、中性の気相種 ClO_3 , ClO_4 などの生成を観測することはできなかった。 HClO_4 の場合は水素引抜反応による ClO_4 の生成も試みたが、やはり、 ClO_4 は観測されなかった。これらの結果は、中性種の熱力学的な不安定性を示唆するものである。さらに低温における実験が望まれる。

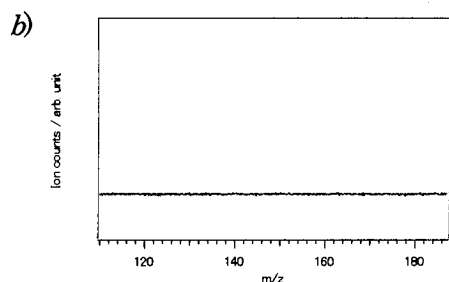
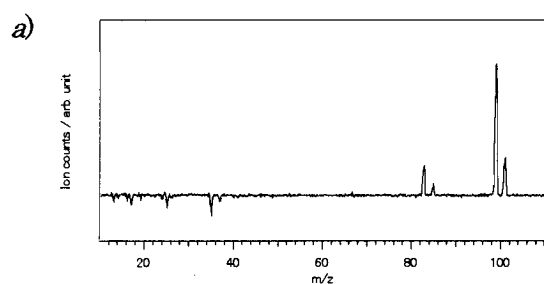


図12. Cl_2O_7 の負イオン質量スペクトル

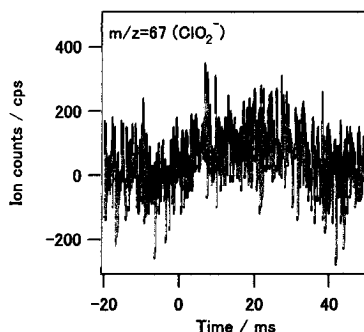


図13. Cl_2O_7 の 193 nm 光分解による ClO_2 の生成

4. (3). ハロゲン分子種のアロゾルへの取り込み過程の解明

4. (3). ①. 中性条件下での取り込み係数

純水へのヨウ素の取り込み係数を、温度20°Cの条件下で測定した。水の流速により接触時間を変化させて測定した結果を図14に示す。接触時間70 msから290 msまでの測定で、依存性はかなり小さい。代表的な実験条件 (120 ms, 298 K, pH=5.6) での取り込み係数として $\gamma=(3.7\pm 2.0)\times 10^{-4}$ との結果を得た。

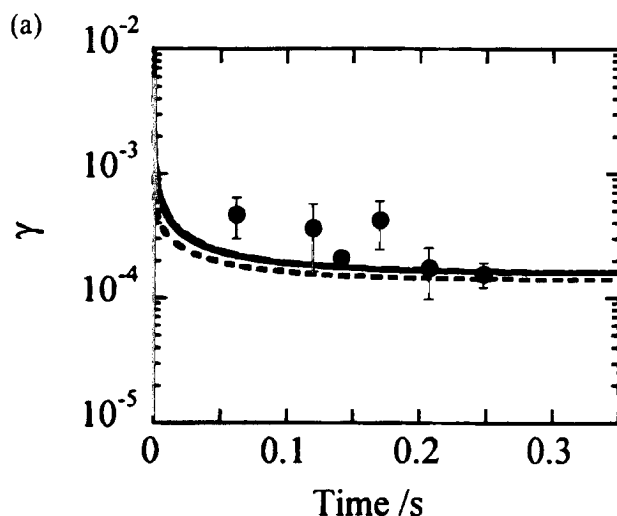


図14 取り込み係数の接触時間依存性

各点は、20 °Cでの実験値。実線は、 $\alpha=1.0\sim 0.01$ 、破線は、0.001での計算値

Danckwertsの解析式¹⁸⁾を用いると、液相1次反応と液相での拡散が取り込みを主に支配している場合には、取り込み係数 γ は、以下の式で表される。

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\alpha} + \frac{v_m}{4HRT\sqrt{\frac{D_l}{\pi t}}(1+kt)} \quad (1)$$

ここに、 α は、適応係数、 v_m は気相での分子速度、 H はヘンリー定数、 D_l は液相での拡散係数、 k は液相1次反応速度定数である。なお、 R はガス定数、 T は絶対温度、 t は接触時間である。さらに kt が大きい場合は、近似式として

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\alpha} + \frac{v_m}{4HRT\sqrt{D_l k}} \quad (2)$$

を用いることができる。

中性条件における液相反応として、以下の反応



が主要であると考えて、(1)式によるモデル解析を行った。この反応に対する速度定数は、 $k_1 = 3.0 \text{ s}^{-1}$ である。なお、ヘンリー定数には、文献から、

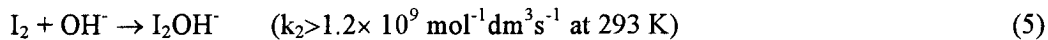
$$\log(HRT) = \frac{2440.5}{T} - 19.991 - 0.2583T \quad (4)$$

の関係を用いて計算した値を用いた。さらに液相の拡散定数はWilke-Changの方法によって算定した。適応係数は、その値が分からないので種々に変化させて検討したが、 $\alpha \geq 0.01$ ではほとんど差が認められなかった。図14に、 $\alpha=0.1 \sim 0.01$ の場合と、0.001の場合に関して計算した結果を示した。

実験結果と計算結果の比較から、中性条件下での取り込み係数の値、及びその接触時間依存性は、採用したモデルの妥当性を示していると考えられる。なお適応係数の値を決定することは出来ないが、値としては0.01以上であると考えられる。

4. (3). ②. 取り込み係数のpH依存性

さらに水のpHを変化させて取り込み係数を測定した。酸性条件下では取り込み係数のpH依存性は認められないが、アルカリ側ではpHの上昇に従って取り込み係数は増加する。この機構として以下の反応



を考慮して取り込み係数を(2)式によって計算した結果を図15に示す。取り込み係数のpH依存性は α の値によって異なり、 $\alpha=0.01$ が実験値をよく説明する。

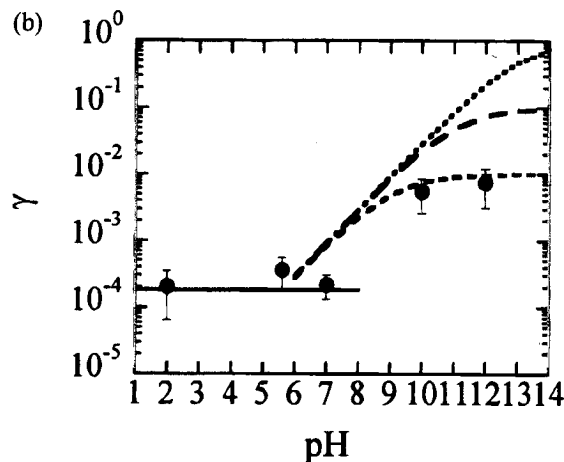


図15 取り込み係数のpH依存性
各点は、接触時間 120ms での実験値。各線は計算値
点線 $\alpha=1.0$ 、大破線 $\alpha=0.1$ 、小破線 $\alpha=0.01$

4. (3). ③. 取り込み係数の温度依存性

取り込み係数は温度の上昇により減少する傾向にある。その結果は $\alpha=0.01$ を仮定し、ヘンリー一定数のみの温度依存性を考慮して計算した結果とほぼ一致した。取り込み係数の温度依存性は主にヘンリー一定数の温度依存性によって説明できると考えられる。

4. (3). ④. 他のハロゲン分子種の取り込み係数

Cl_2 、 Br_2 に関しては取り込み係数は測定できないほど小さいとの報告¹⁹⁾がある。本研究により、ハロゲン類の取り込みは主に水溶液中での加水分解反応によって支配されていることが示されたので、同一の機構を Cl_2 、 Br_2 に関しても仮定して予測を試みた。その結果、上記実験条件下で取

り込み係数は Cl_2 について 3.5×10^{-6} 以下、 Br_2 について 3.6×10^{-4} 以下と算定され、測定にかからなかったことが裏付けられた。いずれも小さな値である。

4. (4). 極成層圏雲と大気微量成分との相互作用の解明

4. (4). ①. 昇温脱離スペクトル測定と吸着状態

100 KのNi基板上に、気体運動論による計算に基づいて数100層の氷が堆積したと推定される状態、及びその上に NO_2 を1、2層程度吸着したと推定される状態から氷、及び NO_x 化学種の昇温脱離スペクトル測定を行った。氷からの脱離は基板温度160 K程度より高温側で顕著となる。脱離量の温度依存性から、脱離の活性化エネルギーは 54 kJ ml^{-1} と算定した。この値は多層吸着した水からの脱離（昇華の潜熱 51 kJ mol^{-1} ）として理解できる。また NO_2 を吸着させた場合の昇温脱離成分としては NO_2 が認められた。この信号強度は基板を150 K以上に昇温すると顕著であるが、その温度依存性の解析からは、大部分は 66 kJ mol^{-1} 程度の脱離の活性化エネルギーを示した。仮に NO_2 が N_2O_4 として吸着していて、 2 NO_2 へと解離しつつ脱離する場合、N-N結合の切断エネルギー 53 kJ mol^{-1} が余分に必要となる。これを差し引いた残りが吸着エネルギーに相当する。上記記したように昇温脱離実験の結果は、 NO_2 が主に N_2O_4 として氷表面に存在し、また吸着状態では氷と強い相互作用を有していないことを示している。

4. (4). ②. 光脱離飛行時間スペクトル

温度100 K程度のNi基板上に氷を数100層、多層吸着させ、その上に NO_2 を10層程度吸着させた状態を標準とする。この状態にArFエキシマレーザー光を照射すると、脱離した主要成分は NO_2 、 NO 、 O_2 であった。飛行時間スペクトルを種々の実験条件下で測定した。

図16に各成分の強度が照射を続けるとどのように変化するかを示した。アニールされた氷では、比較的速やかにすべてのシグナルがほぼ1次速度式で減衰する。これは光照射による脱離の効率が低いこと、また脱離する化学種によって氷表面との相互作用が大幅には異なることを示している。一方、アニールしていない氷からは脱離によるシグナル強度の減衰は遅く、また特に NO のシグナルが長時間にわたって認められる。第1ステージではアニールされた氷の場合と同じような脱離が進行しているのに対し、第2ステージではアニールされていない氷の内部の細孔表面に捉えられた NO_2 化学種からの分解脱離が非効率に進行しているためと考えられる。

図17には NO_2 と NO の飛行時間スペクトルを示す。なお $m/e=30$ のピークについては、質量分析計入口での電子衝撃イオン化における NO_2 からの NO^+ フラグメントの寄与は差し引いてある。従ってこのシグナルは脱離してくる NO 分子に対応する。おのおのの成分はマクスウェル・ボルツマン分布に従う1～2の速度成分の和として説明することができる。この分布に関しては図中に曲線で示してある。 NO の場合は、全体の飛行時間スペクトルは、明確に2つの成分からなり、速い成分は1700 K程度の温度を示し、一方、遅い成分は100 K程度である。後者は氷の表面温度にほぼ等しい。なお、 NO_2 分子は800 K程度の成分が主成分であり、 O_2 分子は100 K以下の並進温度の単一成分としてほぼ説明できた。

NO 分子に関して氷の状態の効果を検討した。図18に、アニールしていない（アモルファスな）氷とアニールした（結晶化した）氷の両者に関して NO_2 を吸着させ紫外レーザー光による脱離を行ったときの飛行時間スペクトルを示す。 NO の速い成分はアニールの有無に関係なく両者で認められたが、遅い成分はアニールされていない氷で相対的に顕著であることがわかった。また吸着

N₂O₄上にさらに氷の層を堆積すると、遅い成分は、速い成分に対して相対的に強度が増加した。

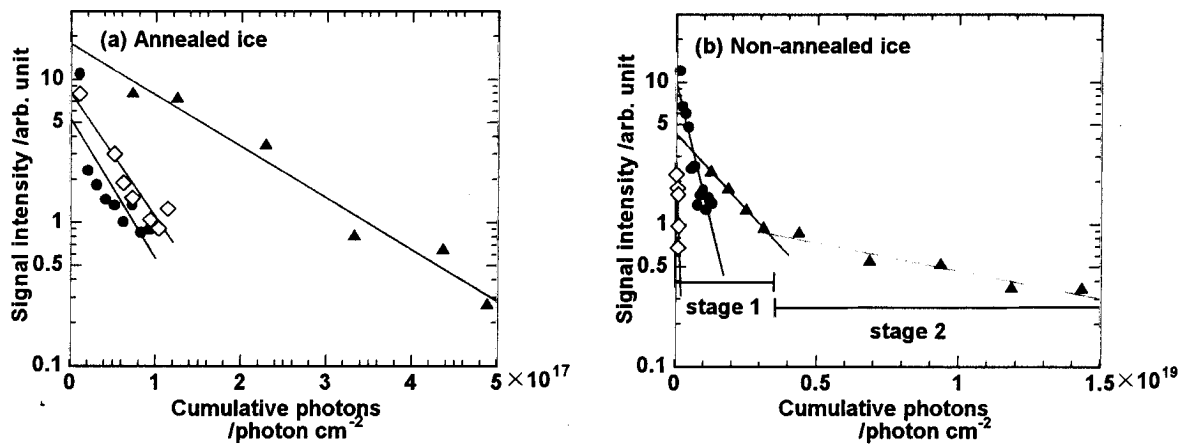


図 1.6 異なった氷の状態 (左図 アニール氷 : 右図 アニールされていない氷) に対して NO₂ を堆積させた表面からの脱離シグナル強度の積算光子量の依存性
白抜菱形 NO₂、黒丸 O₂、黒三角 NO

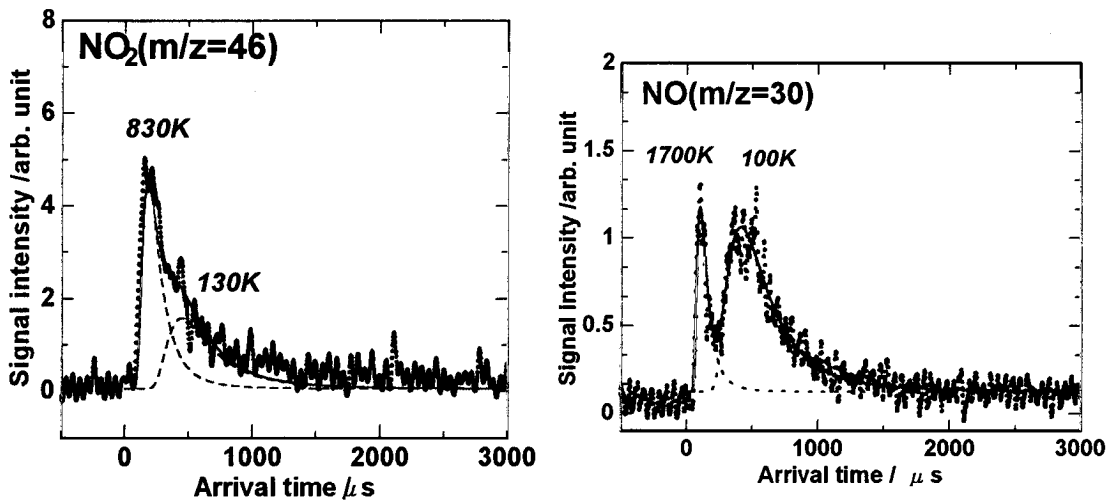


図 1.7 アニールされていない氷上に NO₂ を堆積させた表面からの脱離 NO₂ (左図)、NO (右図) の飛行時間スペクトルそれぞれの実験 (ドット) 結果に対して 2 成分のマクサウェル-ボルツマン分布でフィッティングしてある

4. (4). ③. 光脱離機構

気相の N₂O₄ は Mueller ら²⁰⁾ の最近の研究によると、



あわせて



のように分解する。なお、式(6)の反応は前期解離である。

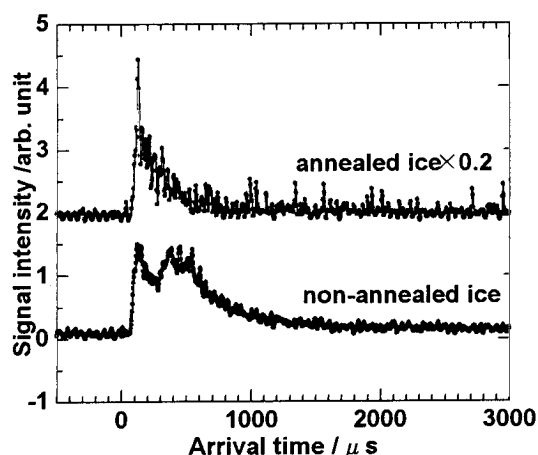


図 18 アニールされた氷（上図）とされていない氷（下図）に堆積したNO₂から脱離したNOの飛行時間スペクトル

氷表面へ吸着したN₂O₄は前述のようにH₂O分子とは強い相互作用を持たないと予測される。従って光分解初期課程は気相にほぼ類似しており、式(8)が近似的に成り立ち、氷に吸着したN₂O₄は193 nm光で分解してNO₂、NO、Oを生成する。生成したNOは解離の時に得た過剰エネルギーで速く脱離してくる成分がみられるが、アモルファス氷においては多くは、氷の表面との相互作用によって過剰エネルギーを失って脱離してくると思われる。また、N₂O₄の上に氷を再堆積させた場合には、NOの大部分はその氷の層を透過して来なければならない、その過程で速い速度成分を失って氷表面の温度で平衡して脱離するものと考えられる。一方、解離したNO₂にはそれほど大きな脱離エネルギーが与えられないか、氷との相互作用がNOより強くあるいは蒸気圧も低いため、速い成分は速やかに失活して検出されないと考えられる。また解離したO原子は氷表面上で再結合して低温のO₂として脱離すると思われる。

5. 本研究により得られた成果

将来、成層圏中の温室効果気体濃度が増加して成層圏の冷却化が進行した条件でのPSCsの組成及び反応がどのように変化するかを明らかにすることを目標に、PSCsの相・組成の赤外分光法による決定、ハロゲンラジカル等の検出法の開発、ハロゲン分子種のエアロゾルへの取り込み過程の解明及び極成層圏雲と大気微量成分との相互作用の解明について検討した。赤外分光法で遠隔的にPSCsの相・組成を決定することは、クリスチャンセン効果を基にしてある程度可能であろうことが分かり、ハロゲンの負イオンが安定に存在する一方でラジカルが不安定であることを示し、液相へはハロゲン分子が取り込まれ難いことを求め、気相成分の反応を評価する上でPSCs粒子表面の構造が重要であることを明らかにした。詳細については、以下を参照されたい。

5. (1). PSCsの相・組成の赤外分光法による決定

赤外遠隔測定によるPSCsの相及び組成の同定を目的に、散乱光が卓越する条件を高角度反射光学系で模擬したPSCs候補物質等のFTIR測定を実施した。フィルム表面からの高角度反射スペクト

ルはクリスチャンセン効果でキャラクタライズされ、高角度反射光学系では空中分散エアロゾルと同等のスペクトルが得られることを実験的に検証した。クリスチャンセン効果を示す帯域での吸光度はエアロゾルの濃度を知る手がかりを与える可能性があること、氷、NAT、NAM、その他（NAD及びアモルファス組成）は高角度反射法で相互に識別可能であったことから、大気中へ結果が適用できれば、赤外スペクトルからPSCsの組成をある程度見積もることが可能であろうと結論された。しかし、PSCsとして存在の可能性が高いと考えられるNAD及びアモルファス組成については赤外スペクトルからの推定は困難であり、今後課題を残した。

5. (2). ハロゲンラジカル等の検出法の開発

負イオン質量分析法の開発と評価を行い、NO₂、CH₃O₂ に関しては、速度論的な測定が可能な感度・時定数が得られた。ClO_x については、OCIO、ClO は観測することが出来たが、感度としては、さらなる改善が必要であると考えられた。Cl₂O₇ は負イオン質量分析では親イオン (Cl₂O₇⁻) が検出されず、ClO₃⁻、ClO₄⁻ が検出され、これらの負イオンが気相に安定に存在することが示された。しかしながら、中性種 (ClO₃、ClO₄) の存在は確認できず、これらが比較的容易に分解し、熱力学的に不安定であることが示唆された。

5. (3). ハロゲン分子種のエアロゾルへの取り込み過程の解明

ヨウ素の取り込み係数の接触時間、温度依存性は、液相におけるヨウ素の加水分解反応を考慮することによって解析することができた。また、適応係数は $\alpha=0.01$ 程度の比較的小さな値が妥当である。ヨウ素の $\gamma=(3.7\pm 2.0)\times 10^{-4}$ (測定条件：120 ms, 298 K, pH=5.6)を含め、ハロゲン分子種の通常実験条件下での取り込み係数は非常に小さい。

ヨウ素の適応係数は $\alpha=0.01$ と予測されるが、この値はVogtら²¹⁾ がヨウ素の大気化学シミュレーションに用いた値を支持しており、従ってこれらのシミュレーションはその点で妥当であることが支持される。

5. (4). 極成層圏雲と大気微量成分との相互作用の解明

本研究により以下の結論を得た。

- ・ 100 K程度の氷表面にはNO₂は主にN₂O₄として吸着する。
- ・ 193 nmのレーザー光によって表面吸着N₂O₄は解離し、表面からNO₂、NO、O₂として脱離する。
- ・ 脱離するNO成分には速度の速い成分と遅い成分が認められる。遅い成分は解離したNOが氷表面ないし内部に取り込まれて緩和する過程が存在することを示す。

脱離の効率はアニールした氷では大きく、アニールしていないアモルファスな氷では小さくなる。これは氷の内部細孔にN₂O₄が捕捉されており、その光分解後の脱離が妨げられているためと推定される。

謝辞

本研究の推進に当たり、高見昭憲博士（現環境研）、および東京大学大学院生 須佐秋生君の御協力を得たことに謝意を表します。

6. 引用文献

- 1) J. Anderson, J. M. Russell III, S. Solomon and L. E. Deaver, Halogen Occultation Experiment confirmation of stratospheric chlorine decreases in accordance with the Montreal Protocol, *J. Geophys. Res.*, **105**, 4483-4490, 2000.
- 2) T. A. Egorova, E. V. Rozanov, M. E. Schlesinger, N. G. Andronova, S. L. Malyshev, I. L. Karol and V. A. Zubov, Assessment of the Effect of the Montreal Protocol on Atmospheric Ozone, *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 2389-2392, 2001.
- 3) S. Solomon, R. R. Garcia, F. S. Rowland and D. J. Wuebbles, On the depletion of Antarctic ozone, *Nature*, **321**, 755-758, 1986.
- 4) A. Adriani, T. Deshler, G. Di Donfrancesco and G. P. Gobbi, Polar stratospheric clouds and volcanic aerosol during spring 1992 over McMurdo Station, Antarctica: Lidar and particle counter comparisons, *J. Geophys. Res.*, **100**, 25877-25897, 1995.
- 5) N. L Larsen, I. S. Mikkelsen, B. M. Kundsén, J. Schreiner, C. Voigt, K. Mauersberger, J. M. Rosen and N. T. Kjome, *J. Geophys. Res.*, **105**, 1491-1502, 2000.
- 6) D. W. Fahey, R. S. Gao, K. S. Carslaw, J. Kettleborough, P. J. Popp, M. J. Northway, J. C. Holecek, S. C. Ciciora, R. J. McLaughlin, T. L. Thompson, R. H. Winkler, D. G. Baumgardner, B. Gandrud, P. O. Wennberg, S. Dhaniyala, K. McKinney, Th. Peter, R. J. Salawitch, T. P. Bui, J. W. Elkins, C. R. Webster, E. L. Atlas, H. Jost, J. C. Wilson, R. L. Heman, A. Kleinbohl and M von Konig, The Detection of Large HNO₃-Containing Particles in the Winter Arctic Stratosphere, *Science*, **291**, 1026-1030, 2001.
- 7) J. L. Mergenthaler, J. B. Kumer, A. E. Roche and S. T. Massie, Distributions of Antarctic polar stratospheric clouds as seen by the CLEAS experiment, *J. Geophys. Res.*, **102**, 19161-19170, 1997.
- 8) M. E. Hervig and T. Deshler, Stratospheric aerosol surface area and volume inferred from HALOE, CLEAS, and ILAS measurements, *J. Geophys. Res.*, **103**, 25345-25352, 1998.
- 9) S. Hayashida, N. Saitoh, A. Kagawa, T. Yokota, M. Suzuki, H. Nakajima and Y. Sasano, Arctic polar stratospheric clouds observed with the Improved Limb Atmospheric Spectrometer during winter 1996/1997, *J. Geophys. Res.*, **105**, 24715-24730, 2000.
- 10) A. Shimono and S. Koda, Laser-spectroscopic measurement of uptake coefficient of SO₂ on aqueous surfaces, *J. Phys. Chem.*, **100**, 10269-10276, 1996.
- 11) B. G. Koehler, L. McNeill, A. M. Middlebrook and M. A. Tolbert, Fourier Transformation Infrared Studies of the Interaction of HCl With Model Polar Stratospheric Cloud Films, *J. Geophys. Res.*, **98**, 10563-10571, 1993.
- 12) S. Kinne, O. B. Toon, G. C. Toon, C. B. Farmer, E. V. Browell and M. P. McCormick, Measurements of Size and Composition of Particles in Polar Stratospheric Clouds From Infrared Solar Absorption Spectra, *J. Geophys. Res.*, **94**, 16481-16491, 1989.
- 13) A. Tabazadeh and O. B. Toon, The presence of metastable HNO₃/H₂O solid phases in the stratosphere inferred from ER 2 data, *J. Geophys. Res.*, **101**, 9071-9078, 1996.
- 14) O. B. Toon, M. A. Tolbert, B. G. Koehler, A. Middlebrook and J. Jordan, Infrared optical constants of H₂O ice, amorphous nitric acid solutions, and nitric acid hydrates, *J. Geophys. Res.*, **99**, 25631-25654, 1994.

- 15) C. Christiansen, *Ann. Phys (Leipzig)*, **23**, 298, 1884.
- 16) W. P. Arnott, C. Schmitt, Y. Liu and J. Hallett, Droplet size spectra and water-vapor concentration of laboratory water clouds: inversion of Fourier transform infrared (500-5000 cm^{-1}) optical-depth measurement, *Appl. Opt.*, **36**, 5205-5216, 1997.
- 17) W. P. Arnott, Y. Y. Dong and J. Hallett, Extinction efficiency in the infrared (2-18 μm) of laboratory ice clouds: observations of scattering minima in Christinasen bands of ice, *Appl. Opt.*, **34**, 541-551, 1995.
- 18) P. V. Danckwerts, Absorption by simultaneous diffusion and chemical reaction, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 300-304 (1950)
- 19) J. H. Hu, Q. Shi, P. Davidovits, D. R. Worsnop, M. S. Zahniser and C. E. Kolb, Reactive uptake of $\text{Cl}_2(\text{g})$ and $\text{Br}_2(\text{g})$ by aqueous surface as a function of Br^- and I^- ion concentration: The effect of chemical reaction at the interface, *J. Phys. Chem.*, **99**, 8768-8776 (1995).
- 20) J. A. Mueller, M. L. Morton, S. L. Curry, J. P. D. Abbatt, and L. J. Butler : Intersystem crossing and nonadiabatic product channels in the photodissociation of N_2O_4 at 193nm, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4825-4832 (2000).
- 21) R. Vogt, R. Sander, R. von Glasow and P. J. Crutzen, Iodine chemistry and its role in halogen activation and ozone loss in the marine boundary layer: A model study, *J. Atmos. Chem.*, **32**, 375-395 (1999).

[国際共同研究等の状況]

なし

[研究成果の発表状況]

(1) 誌上発表 (学術誌・書籍)

- ① Akira Miyoshi, Noboru Yamauchi, Keishi Kosaka, Mitsuo Koshi, and Hiroyuki Matsui, *The Journal of Physical Chemistry A*, **103**, 46-53 (1999).
"Two-Channel Thermal Unimolecular Decomposition of Alkyl Iodides"
- ② Naoya Tada, Kenichi Tonokura, Keiji Matsumoto, Mitsuo Koshi, Akira Miyoshi, and Hiroyuki Matsui, *The Journal of Physical Chemistry A*, **103**, 322-329 (1999).
"Photolysis of Disilane at 193 nm"
- ③ Noboru Yamauchi, Akira Miyoshi, Keishi Kosaka, Mitsuo Koshi, and Hiroyuki Matsui, *The Journal of Physical Chemistry A*, **103**, 2723-2733 (1999).
"Thermal Decomposition and Isomerization Processes of Alkyl Radicals"
- ④ H. Shiina, M. Oya, H. Hasunuma, A. Tezaki, A. Miyoshi, and H. Matsui, *Proceedings of 22nd International Symposium on Shock Waves, London, UK, 1999*.
"A Study on the reactions of $\text{O}(^3\text{P})$ with fluorinated ethanes at elevated temperatures: Comparison with fluorinated methanes"
- ⑤ H. Shiina, A. Miyoshi, M. Koshi, and H. Matsui, *Proceedings of 22nd International Symposium on Shock Waves, London, UK, 1999*.
"Kinetics and mechanism of the reaction of $\text{S}(^3\text{P})$ atoms with ethylene at high temperature"

- ⑥ Tatsuo Oguchi, Akira Miyoshi, Mitsuo Koshi, and Hiroyuki Matsui, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 73, 53-60 (2000). "Direct Study on the Unimolecular Decomposition of Methoxy Radicals: The Role of the Tunneling Effect"
- ⑦ K. Takizawa, A. Takami and S. Koda, *J. Phys. Chem. A*, 104, 3693-3697 (2000). "Decay kinetics of $N(2P \text{ or } 2D) + N_2(X, v)$ in low temperature solid nitrogen"
- ⑧ A. V. Danilychew, V. A. Apkarian, H. Kajihara, S. Tanaka and S. Koda, *Low Temperature Chemistry*, 26, 669-675 (2000). "Atomic oxygen in solid deuterium"
- ⑨ Akinori Takami, Teruo Kondo, Azumi Kado and Seiichiro Koda, *J. Atmospheric Chem.*, 39, 139-153 (2001), "The uptake coefficient of I_2 on various aqueous surfaces"
- ⑩ S. Koda, K. Koga, K. Takizawa, Y. Ihara and A. Takami, *Chem. Phys.* 274, 283-289 (2001) "Photodissociation of H_2S in low temperature rare gas solids under UV irradiation"
- ⑪ Tatsuo Oguchi, Akira Miyoshi, Mitsuo Koshi, Hiroyuki Matsui, and Nobuaki Washida, *The Journal of Physical Chemistry A*, 105, 378-382 (2001). "Kinetic Study on the Reactions of 1- and 2-Methylvinoxy Radicals with O_2 "
- ⑫ A. Takami, T. Kondo, A. Kado and S. Koda: *J. Atmospheric Chem.*, 39, 139-153 (2001) "The uptake coefficient of I_2 on various aqueous surfaces"
- ⑬ Hiroumi Shiina, Kentaro Tsuchiya, Masaaki Oya, Akira Miyoshi, and Hiroyuki Matsui, *Chemical Physics Letters*, 336, 242-247 (2001). "Reaction rates of $O(^3P)$ atom with fluoroethanes at 1000-1400 K,"
- ⑭ Régis Zils, Satoshi Inomata, Takashi Imamura, Akira Miyoshi, and Nobuaki Washida, *The Journal of Physical Chemistry A*, 105, 1277-1282 (2001). "Determination of the Equilibrium Constant and Thermodynamic Parameters for the Reaction of Pentadienyl Radicals with O_2 ,"
- ⑮ 幸田清一郎：秋元肇、他編 対流圏大気の化学と地球環境、学会出版センター（2002）
「3.3 対流圏不均一反応」
- ⑯ Akira Miyoshi, Jemmy Widjaja, Noboru Yamauchi, Mitsuo Koshi, and Hiroyuki Matsui, *Proceedings of the Combustion Institute*, 29, accepted for publication (2002). "Direct Investigations on the Thermal Unimolecular Isomerization Reaction of 1-Pentyl Radicals"
- (2) 口頭発表
- ① 佐藤優、瀬戸口修：第10回大気化学シンポジウム（2000）
「Christinansen効果及びKramers-Kronig変換による模擬PSCsの反射スペクトルからの組成の同定」
- ② 佐藤優、瀬戸口修：第6回大気化学討論会（2000）
「模擬極成層圏雲(PSCs)の光学的観察」
- ③ 須佐秋生、高見昭憲、幸田清一郎：第17回エアロゾル科学・技術研究討論会（2000）
「極成層圏雲表面を模した氷薄膜に吸着した分子のレーザー脱離」
- ④ 佐藤優、瀬戸口修：第11回大気化学シンポジウム（2001）
「ミー散乱領域粒径粒子の前方散乱光のFTIR測定 -PSCs観測に対する関連-」
- ⑤ 佐藤優、瀬戸口修：第7回大気化学討論会（2001）

「巨大粒子の前方散乱光の赤外光学特性」

- ⑥ Akio Susa and Seiichiro Koda: 2nd Asia Aerosol Conference, Pusan, Korea, 2001
“The photochemical processes of NO_x species adsorbed on the ice surface”
- ⑦ 佐藤優、瀬戸口修：第12回大気化学シンポジウム（2001）
「極成層圏候補物質フィルムの赤外スペクトル－硝酸水溶液及びNADの場合－」
- ⑧ Akio Susa and Seiichiro Koda: 6th International Aerosol Conference, Taipei, Taiwan, 2002
“Photochemical process of adsorbed N₂O₄ on ice surface under 193 nm irradiation”
(abstract 提出・受理済)
- ⑨ 佐藤優、瀬戸口修：第8回大気化学討論会（2002）
「大気中粒子（極成層圏雲等）の赤外前方散乱光の室内実験結果」

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

なし

(6) その他成果の普及、政策的な寄与・貢献について

なし