

A-1 衛星データ等を活用したオゾン破壊機構の解明及びモデル化に関する研究

(5) 不均一反応によるオゾン破壊機構に関する研究

① 塩素分子・ラジカル不均一反応機構の解明

研究代表者 国立環境研究所 今村 隆史

環境庁 国立環境研究所

地球環境研究グループ	オゾン層研究チーム	今村 隆史
大気圏環境部		鷺田 伸明
大気圏環境部	大気反応研究室	猪俣 敏・古林 仁
(委託先)	東京大学	幸田 清一郎
	京都大学	川崎 昌博

平成8-10年度合計予算額	39、171千円
(10年度予算額)	13、003千円

〔要旨〕 不均一反応によって生成する塩素分子の直接検出法の開発、 NO_2 、 I_2 、アセトンの硫酸を含む液体への取り込み過程、ヨウ化メチルの大気の窓領域での光分解に関する研究を行なった。(1) 塩素分子の検出法の開発として、Kr 共鳴ランプからの真空紫外光(123.6nm)照射によって生じる発光をモニターする高感度検出器を作製した。検出器は、他の微量成分気体の干渉を受けず選択的な Cl_2 の検出が可能である事、発光強度と Cl_2 濃度の間には0-100ppmvの広い濃度範囲で良い比例関係が見られる事、10ppbvの検出感度を有している事、などが確かめられた。(2) NO の水溶液への取り込み係数は小さい事、 I_2 の取り込みは液相の反応によって支配されている事、アセトンの硫酸溶液への取り込みは可逆的な溶解過程が支配的である事、が明らかとなった。(3)大気中の主なヨウ素化合物であるヨウ化メチル(CH_3I)の真空紫外域にある大気の窓領域(190-210nm)での光分解過程に関しては、光イオン化質量分析計を用いた光分解生成物の測定から、 $\text{CH}_3 + \text{I}$ の過程の競合する過程として、 HI 分子(+ CH_2)を生成する過程の存在が見つかった。量子収率測定から生成する HI の収率は 0.4 ± 0.1 と求まった。

〔キーワード〕 不均一反応、塩素分子、取り込み係数、ヨウ化メチル

1. 序

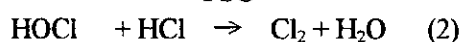
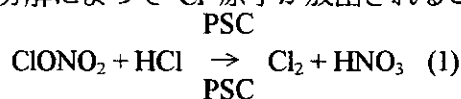
成層圏オゾンの破壊は基本的には気相中のラジカルが連鎖の担体となった HOx 、 NOx 、 ClOx 、 BrOx サイクル等のオゾン分解連鎖反応によって引き起こされている。しかしながらオゾン分解サイクルの効率は気相反応だけでなく不均一反応によっても大きく影響を受ける事が指摘されている。成層圏オゾン層破壊に係わる不均一反応としては南極、北極のオゾンホール生成に関連して、PSC 表面上の反応の重要性が従来から指摘されており、多くの研究が行われてきた。また 1991年に起ったピナツボ火山の噴火は、極域のみならず、中緯度においてもオゾンカラム濃度の大きな減少(特に1992-1994年の期間)を引き起こした。その要因は噴火によって成層圏に注入され

た多量の硫黄化合物が成層圏硫酸エアロゾル濃度の増大をもたらし、その結果不均一反応が促進されオゾンの破壊を引き起こしたものと理解されており、成層圏におけるエアロゾル表面上の不均一反応の評価が一層重要視されることとなった。成層圏オゾン層破壊に係わる不均一反応の評価のためには、(i) 不均一反応によって生成・消失する化学種の測定手法の開発と実験室及び実大気での検出・計測、(ii) 不均一反応機構の解明とその反応確率を支配するパラメーターの決定、(iii) 成層圏エアロゾルの収支・生成機構と係わりの深い反応、等に関する研究が必要となる。そこで本研究では ① PSC 表面上での不均一反応によって生成すると考えられている塩素分子の計測手法の開発、② NO_x、I₂、アセトン等の液相への取り込み過程の解明、③ エアロゾル生成及びオゾン分解サイクルに対するヨウ素化合物の役割の評価、に関する研究が行なわれた。

2. 高感度塩素分子検出器の開発

2. 1. 研究の背景と目的

極域でのオゾン破壊は極夜において塩素のリザーバー分子 (HCl, ClONO₂, HOCl) が PSC 上での不均一反応 (1), (2) によって光化学的に活性な Cl₂ に変換され、その後太陽光の照射による光分解によって Cl 原子が放出されることが一つの要因と考えられている。¹⁾



しかしながら、これまで検出感度の高い Cl₂ の検出法がなかったため、不均一反応メカニズムの検証は充分とは言えず、更に上記の反応によって生成すると考えられる Cl₂ の成層圏における直接計測は未だ試みられた事もない。本課題では真空紫外光照射によって生じる Cl₂ の発光をモニターする方法を用いた塩素分子検出器の開発を目的とした。

2. 2. 塩素分子からの発光

塩素分子(Cl₂(X¹Σ_g⁺))にクリプトン(Kr)の共鳴線 (123.6nm) を照射すると Cl₂(2¹Σ_u⁺(v=3)→X¹Σ_g⁺) の発光(123.6nm < λ < 132nm) が観測された。さらに Cl₂ 濃度を上げていくと光励起によって生成する 2¹Σ_u⁺ 状態から 1¹Σ_u⁺ 状態への内部転換が起これ、Cl₂(1¹Σ_u⁺→X¹Σ_g⁺) の発光が 132nm < λ < 210nm の波長領域に観測された (図 1(a))。そこに窒素を加えるとこれらの真

空紫外域の発光は消失し、代わって 257nm 付近の波長領域に新たな発光が現われた。(図 1(b))。257nm 付近の発光は Cl₂(³Π_g→³Π_u) の発光であり、窒素によって ¹Σ_u⁺ 状態から ³Π_g 状態への項間

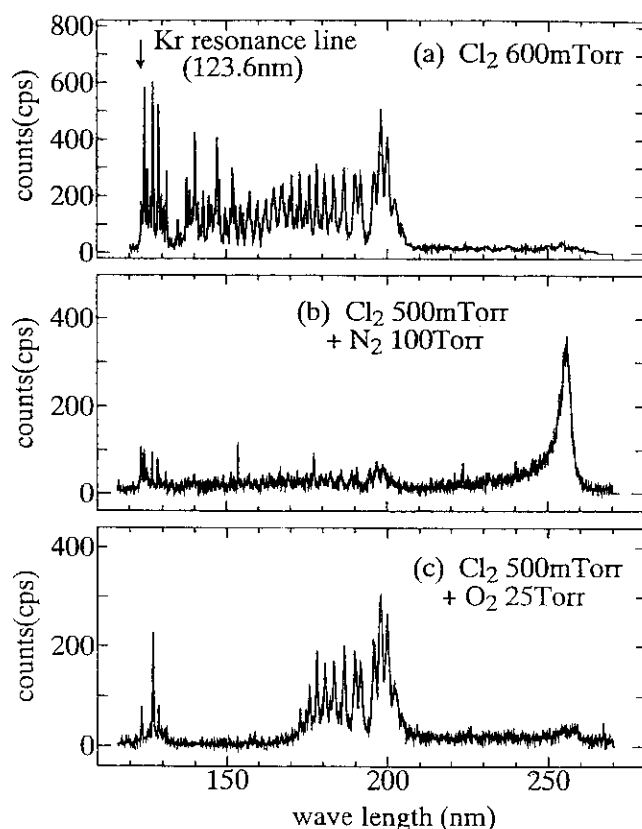


図 1. Cl₂ に 123.6 nm 光を照射した際に得られる発光スペクトル

交差が効率的に起こっていると考えられる。一方、酸素を加えた系では窒素系で観測された様な Cl_2 の発光の 257nm 付近へのシフトははっきりとは見られず、単に 135~175nm 領域の発光が消失した(図 1(c))。この発光の消失した波長領域は O_2 の Schumann-Runge 吸収帯に相当する波長領域であり、発光の消失は O_2 分子による吸収のためと結論づけられ、 O_2 が Cl_2 の発光を消光しないことが判明した。

空気中では大過剰の窒素により Cl_2 からの発光は 257nm 付近に集中することが予想される。一方、発光が現われる 257nm 付近の波長領域では酸素による吸収は無く、その影響を受ける事はない。また、励起光である Kr 共鳴線 (123.6nm) での酸素分子による吸収の断面積は $3.8 \times 10^{-19} \text{cm}^2$ と比較的小さい (1cm 離れた地点での酸素分子の吸収による励起光強度の減衰は室温、空気 1 気圧の条件下で 85%、100Torr 条件下では 22%程度と見積られる)。この事は、123.6nm 励起で生じる 257nm の発光を検出する事により、空気中で Cl_2 を検出することが可能であることを意味している。そこでパイレックス製のセルを作成し、セルに MgF_2 窓付きの Kr ランプ (マイクロ波放電 (2450MHz)) を取り付けてセル内のサンプルに Kr ランプの光を照射した。生じる Cl_2 からの発光は低圧水銀灯(253.7nm)用の干渉フィルターとソーラーブラインドの光電子増倍管 (浜松ホトニクス R166) を組み合わせた検出器で光子計数法を用いて検出した。

まず 257nm 付近の Cl_2 からの発光をモニターしながらセル内の全圧を変えて発光強度の全圧力依存性を調べた。 Cl_2 の混合比は一定に保った。図 2 に示す様に発光は全圧の増加に伴ないその強度は増し、全圧 150Torr 程度で最大となった後、全圧が増すに従ってその強度は減少する事が見い出された。観測された発光強度の全圧力依存性の要因を明らかにするため、 Cl_2/N_2 及び Cl_2/O_2 系で同様の全圧力依存性を調べた。その結果、 Cl_2/N_2 (100ppmv)系では 400Torr 以下の領域において発光強度は全圧力の増加にほぼ比例して増大し、それ以上の領域では飽和傾向が現われた。一方 Cl_2/O_2 (1000ppmv)系では Cl_2 分圧の増加に伴ない発光強度の増加が低圧力域($\leq 40\text{Torr}$)で見られたが、それ以上の圧力領域では 123.6nm 励起光の O_2 による吸収が増す結果、圧力の増加に伴ない発光強度の減少が観測された。この事から、 Cl_2/Air 系での発光強度の全圧力依存性は N_2 による増加傾向と O_2 による減少傾向のバランスによって決まっており、本実験条件下では全圧 150Torr が発光観測の最適条件である事がわかった。そこで以後の測定は 150Torr 大気の下で行なった。

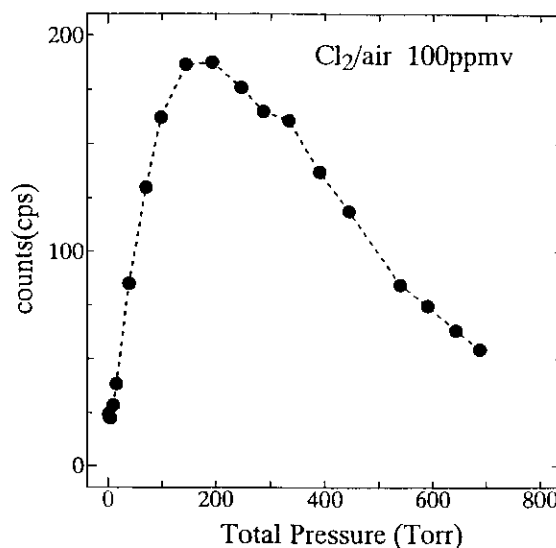


図 2. Cl_2 発光強度の全圧依存性

2. 3. 塩素分子検出器の評価

混合比の異なる Cl_2/Air を発光セル内に 150Torr 導入し、発光強度の Cl_2 分圧依存性を測定した。図 3 に示すように Cl_2 濃度と発光強度の間には広い濃度範囲(0-100ppmv)で比例関係があることが確かめられた。

真空紫外域の Kr 共鳴線(123.6nm)は Cl_2 以外にも様々な大気微量成分によって吸収される。も

し他の気体分子が 123.6nm の光を吸収し 257nm 付近に発光を生じるならば、その干渉によって塩素分子検出器としての選択性を低下させることになる。そこで大気中の存在比が大きいものから順番にその干渉作用の有無を調べた。まず、 H_2O , CO_2 , CH_4 , CO , NO , SO_2 , O_3 では、試料分子およびこれらの分子の 123.6nm 光で光解離してできる生成物についてはいずれも 257nm 付近では発光しない。 N_2O , NO_2 では 123.6nm 光を照射すると光解離してできた NO の ϵ , γ , δ バンドからの発光が見られたが、150Torr 大気下では NO からの発光は O_2 によって消光されてその影響はほとんどないことが分かった。干渉作用が見られた分子種は CS_2 , CF_3Cl および CF_3Br 分子であり、これらの分子の光解離によって生じる CS , CF_3 フラグメントからの発光が認められた。しかしなが

ら大気中では、これらの分子の混合比はいずれも 5ppt 以下程度であり、これらからの寄与は小さいと考えられる。従ってこの塩素分子検出器は Cl_2 に対して極めて選択性が良いことがわかった。

開発した塩素分子検出器の検出感度を調べる目的で、光化学反応チャンバーを用いて Cl_2 濃度の時間変化をリアルタイムで測定した。その結果を図 4 に示す。測定は内容積 6m^3 の光化学反応チャンバーに 150Torr の精製空気

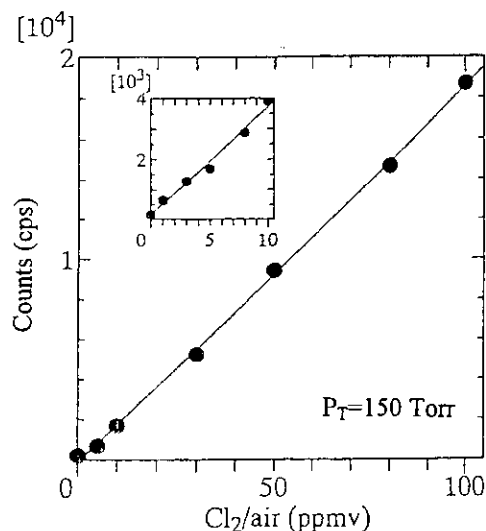


図 3. Cl_2 濃度と発光強度の関係

気と Cl_2 を 1ppmv, 塩素原子を消失させるための CH_4 を 25ppmv 導入し、ソーラーシミュレーター光照射下で行なった。図の 1 点 1 点は 60 秒間の積算値を表している。図からわかる様、 Cl_2 分子は暗条件でも壁での消失によるわずかな減少が認められたが、ソーラーシミュレーター光照射を行なうと光解離によって、急速な Cl_2 分子濃度の減少が観測された。光照射停止時点で 60~70ppbv 程度にまで Cl_2 濃度は減少しているものの、十分な発光強度が得られている。ノイズレベルはバックグラウンドシ

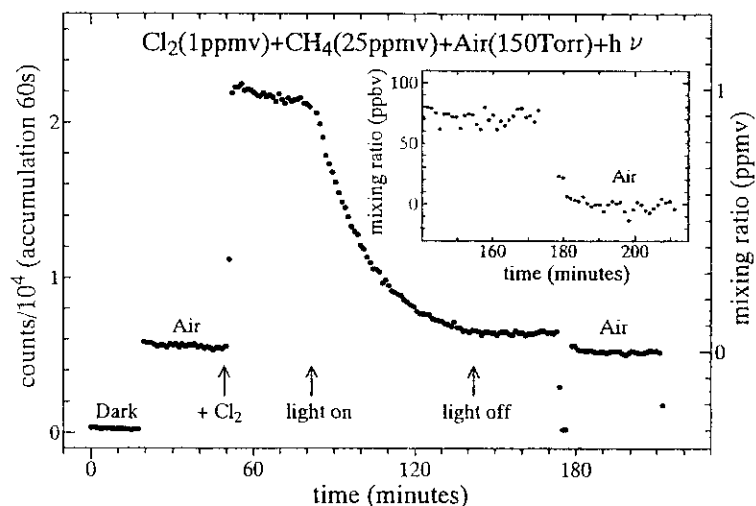


図 4. 6m^3 の光化学チャンバー内の Cl_2 濃度の時間変化。

$t=20$ 分で 150 Torr の精製空気と 25ppmv の CH_4 を導入。
 $t=50$ 分で 1ppmv の Cl_2 を導入。 $t=70$ 分で光照射を開始。 $t=140$ 分で照射を停止。

グナル、発光シグナルともに $\pm 5\text{ppbv}$ 程度であり、70ppbv での発光は S/N 比 10 で検出されており、また S/N 比が 1 となる検出限界は約 10ppbv (約 $10^{11}\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$) であることがわかった。現在のところ検出器の検出限界を決定している主たる要因は、Kr ランプからの散乱光と真空紫

外光の照射によって生じるパイレックスセルからの発光によるバックグラウンドシグナルの大きさである。それ故、光学系の改良や分子変調法の利用により、2桁程度の高感度化が可能であると考えられる。

3. NO_x、I₂、アセトンの液相への取り込み過程

3. 1. 背景と目的

オゾン層の破壊に対する不均一反応の寄与がある事は今や広く認められてきている。しかしながら、不均一反応の速度やメカニズムには不明な点が多く、信頼性の高い正確な予測を困難にしているのが現状である。不均一反応には PSC-TypeII 上の反応で代表されるような気-固界面が重要な役割を果たしているタイプと、硫酸エアロゾル中での反応の様に気-液界面の移動を含んだ過程の2つのタイプが存在する。後者の場合、気相からの化学種の取り込みと液相での反応が同時進行するため、物質移動速度と反応速度に実質的な相互作用効果が現われる。このため不均一

反応の評価のためには γ （取り込み係数）の測定が必要である。気-液不均一反応には複数の物理的・化学的過程が係わっている（図5）。それ故大気条件下での γ を見積るためには、 γ を支配している要因（パラメーター）を決定する必要がある。実験室実験から決定すべきパラメーターとしては α （適応係数）、 D_g （気相中の分子拡散係数）、 H （ヘンリーの溶解度定数）、 D_l （液相中の分子拡散係数）、 k_l^I （液相中の一次の反応速度定数）等がある。本研究では、気相

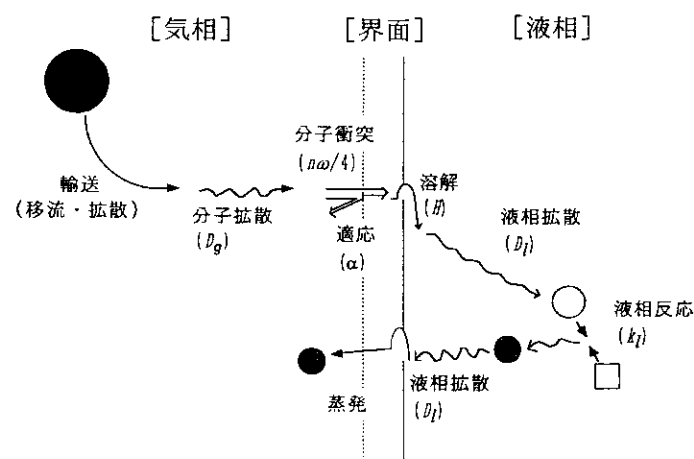


図5. 気-液不均一反応に係わる物理・化学過程

中での物質移動の寄与の影響を受け難いインピンジングフロー法および濡れ壁反応管法を用いて取り込み係数の直接決定と溶解度定数など不均一反応を構成する各過程のパラメーターの決定を目的とした。

3. 2. インピンジングフロー法による NO 及び I₂ の取り込み係数の決定

気相の流れを水などの液体の流れに衝突させて、気体の接触を常に新鮮に保つと共に、気相の化学種の濃度を気液界面からの距離の関数として直接レーザー誘起蛍光法(LIF)で測定するため、液相への取り込みに対する気相中での物質移動の寄与が容易に補正できる特徴があるインピンジングフロー法を用い、NO_x サイクルや IO_x サイクルに影響を与える NO および I₂ の取り込み係数の決定を行なった。

まず、NO の水への取り込み過程として、室温付近で 70Torr に減圧した測定系の上方から NO 及び水 (H₂O) を含むヘリウム (He) ガスを流し、下方より、脱気した水を流した。気液界面近傍での NO の濃度分布を LIF 法で測定した。濃度勾配、気相界面濃度、分子速度、拡散係数を用いて、ラジカル拡散モデルをもとにした数値解析より取り込み係数 γ を求めた。水の流速を変化させることにより接触時間を変化させて取り込み係数を測定した結果、取り込み係数は接触時間にほとんど依存しないことが分かった。また、取り込み係数は温度、あるいは pH にも大きな

依存性を示さなかった。NO の取り込み係数は種々の条件下で 2×10^{-4} 以下であった。この値は、通常の大気エアロゾルの粒径や置かれた条件では、気相拡散支配になるには小さすぎる。すなわち NO の取り込みは界面での取り込み過程自体でコントロールされると考えられ、NO の取り込みが一般に小さい可能性を強く示唆するものである。

次に上記の NO の代りに I_2 を試料ガスとして用い同様の実験に I_2 の取り込み係数の測定を行なった。測定された気相中の I_2 濃度分布の解析から取り込み係数を求めた。 I_2 の水への取り込み係数気-液接触時間の関数としてプロットしたものを図 6 に示す。液相での 1 次反応を仮定した Danckwerts の解析式²⁾をもとに得られた取り込み係数も併せて図に示した。ここでは液相の反応として



を考慮した。実測値は解析値とほぼ一致しており、ヨウ素の取り込みが液相の反応によって支配されていると解釈する事が出来る。

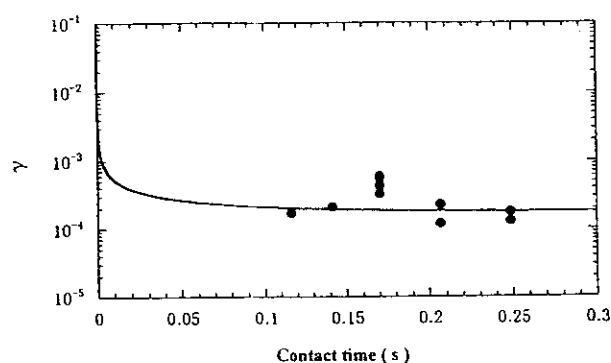


図 6. ヨウ素分子の水への取り込み係数の接触時間依存性。点（実験値）、線（解析値）

3. 3. 濡れ壁反応管法によるアセトン分子の硫酸溶液への取り込み

下部成層圏／上部対流圏におけるカルボニル化合物、特にホルムアルデヒドやアセトン、の役割として光分解による HO_x ソースとしての寄与の他、不均一反応により HNO_3 の活性化等を通して NO_x バランスに影響を与え得る等の可能性が提案されている。最近 Duncan ら³⁾は硫酸溶液上でのアセトンの不均一反応の存在を報告しており、下部成層圏／上部対流圏でのアセトンの消失過程に寄与するのではないかと指摘をおこなっている。彼らの報告は硫酸溶液中でアセトンが脱水二量化反応や三量化反応によって効率よくトリメチルベンゼンなどへ変換されると言うものである。提案されている液相中での反応の反応速度はアセトン濃度の 2 乗あるいは 3 乗に比例するので、アセトンの硫酸溶液への溶解度が問題となってくる。本研究ではアセトンが硫酸溶液を媒体として反応するのか、そもそも硫酸溶液へのアセトンの溶解度はどの程度のものかを明らかに目的で上記の濡れ壁反応管を用いた実験を行った。

濡れ壁反応管の概略図を図 7 に示す。温度可変用のジャケットのついた通常の流通反応管内に外径 $\phi 21$ の Pyrex 製のガラス反応管を設置した。この反応管はバイトン O-リングを介して外部から回転出来るようになっている。硫酸溶液はこの反応管の内側に保持される。反応管が回転する事により、反応管の内壁は溶液によ

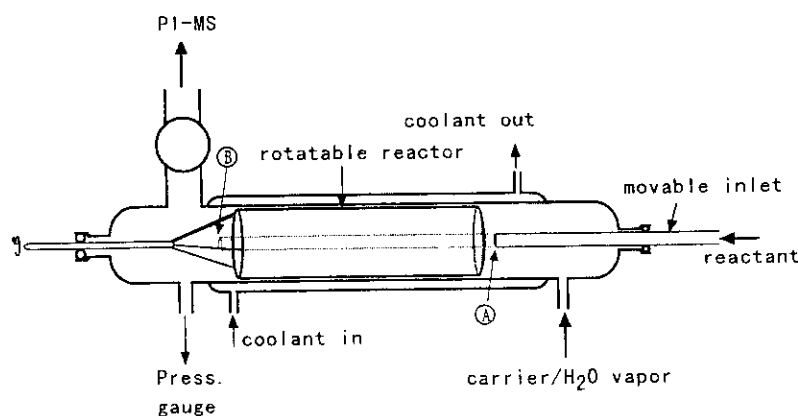


図 7. 回転式濡れ壁反応管

って覆われる事になる（濡れ壁を形成する）。比較的酸濃度が高くまた低温条件下では、一度濡れ壁を作ると数時間は内壁は硫酸溶液に覆われたままの状態を保つ事が出来る。場合によっては反応管内に攪拌のためのガラス棒を置く事により、溶液は常に攪拌され、溶液表面とバルクとは十分に混合される事になる。硫酸溶液の酸濃度を一定に保つために水蒸気を含んだヘリウムガスを常に溶液上をフローさせた。この時、フローさせる水蒸気圧はその温度での硫酸溶液の水蒸気分圧と一致するように調節した。水蒸気圧から見積られる酸濃度と、実験後通常の酸-アルカリ滴定から得られた酸濃度は±1%以内で一致した。標的気体は可動式のインジェクターを通して反応管に導入された。標的気体の気相中の濃度は反応管をフローした後、サンプリングされ光イオン化質量分析計を用いて測定された。

250K において濡れ壁反応管内に 60wt% の硫酸溶液を約 1g 保持し、可動式のインジェクターから He に希釈したアセトンフローさせた。気相中のアセトン濃度の時間変化を図 8 に示す。インジェクターの先端は反応管の先端部より検出系側（図 7 の B の位置）である。この場合、アセトンは硫酸溶液と接触する事なしにフローし検出される。その際の気相中のアセトン濃度レベルは図 8 の①で示されるものである。次にインジェクターを動かし、アセトンが硫酸溶液上をフローする様にする（図 7 の A の位置）。するとアセトンが硫酸溶液に吸収される事により、気相中のアセトンの濃度は図 8 の②の様に低下する。しかし、硫酸溶液がアセトンによって飽和してくるに従い、気相から液相への吸収が少なくなり最終的には気-液平衡に達する結果気相中のアセトン濃度は初期レベルに戻る。次にインジェクターを動かし、再び硫酸溶液に接触する事なしにアセトンをフローさせる。フローさせているアセトン濃度は図 8 の①と同じレベルである。この状況では硫酸

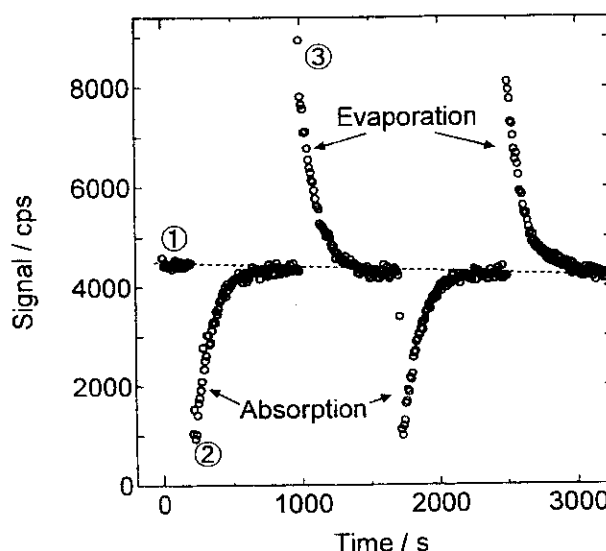


図 8. 250K での 60wt% 硫酸溶液へのアセトンの吸収・蒸発曲線

酸溶液上のアセトン濃度はゼロになるため、気-液平衡が崩れ、硫酸溶液に溶解しているアセトンは気相へと蒸発してくる。その結果気相中のアセトン濃度は、もともとフローさせているアセトン濃度に、硫酸溶液から蒸発してきたアセトン濃度が加わる事になり、初期濃度レベルより高くなる（図 8 の③）。硫酸溶液からのアセトンの蒸発が進むと溶液中に溶解しているアセトン量が減少する事になり、結果として、蒸発量が減少し、最終的には気相中のアセトン濃度は初期濃度に戻る。もし、アセトンの硫酸溶液への溶解が液相中での反応などによって一方方向に進む不可逆的なものであったとすると、気相から液相への吸収は飽和しない。ところが図 8 に示した様に想定された吸収-蒸発のサイクルでは常に最終的には気相中のアセトン濃度が初期レベルに戻っている。又、初期レベルより減少した量の積分値あるいは増加した量の積分値はそれぞれ硫酸溶液に吸収されたあるいは溶液から蒸発したアセトン量に対応するが、吸収量と蒸発量は誤差範囲内で一致している。この事は 250K での 60wt% の硫酸溶液へのアセトンの取り込みは可逆的な

溶解であり、反応性取り込みの寄与は極めて小さい事が分かる。また、反応管内にフローさせたアセトンの量（初期のアセトンの信号強度から求まる）と吸収されたあるいは蒸発したアセトンの量（信号強度の減少量あるいは増加量の積分値から求まる）からアセトンの 250K、60wt%硫酸溶液への Henry の溶解度定数が $5.6 \times 10^3 \text{ M/atm}$ と決定された。

同様の実験を温度や硫酸濃度を変えて行なった。その結果、230-270K の温度領域および 50-80wt%の酸濃度領域ではいずれの場合もアセトンの取り込みは可逆的な吸収-蒸発サイクルを示した。また、硫酸溶液中の反応生成物と予想される 4-メチル-3-ペンテン-2-オンやトリメチルベンゼンに相当する質量数の親イオンの信号は検出出来なかった。これらの実験結果はアセトンの硫酸溶液への取り込みは可逆的な溶解過程が支配的である事を意味している。

硫酸溶液中でアセトンの反応性取り込みを支持する結果が得られなかった事は下部成層圏／上部対流圏におけるアセトンの消失過程として硫酸エアロゾルを介した不均一反応の寄与は小さい事を示唆している。アセトンの溶解の寄与のより詳しい見積りには下部成層圏／上部対流圏での硫酸エアロゾルの密度およびその組成に関する情報が必要であるが、この領域での硫酸エアロゾルの酸濃度は低いと予想されること、アセトンの溶解度は酸濃度が低くなると小さくなる事、さらにこの領域における硫酸エアロゾルの密度は低いと考えられる事から、アセトンの消失過程に対する溶解の寄与は小さいものと考えられる。

4. 大気窓領域(190～210nm)でのヨウ化メチル(CH_3I)の光分解過程

4. 1 研究の背景と目的

大気中の主なヨウ素化合物は海洋生物起源の CH_3I と言われており、海洋からの放出量は約 (1-2) Gg/yr と見積もられている。 CH_3I の大気中での分解過程は吸収が紫外域の比較的長波長側まで延びているために地上付近においても光分解が支配的で、ヨウ素原子とメチルラジカルに分解すると考えられている。



CH_3I の大気寿命は約 4 日と比較的短く、成層圏にまで到達する前に分解されると考えられていた。しかし、特に熱帯域では積乱雲によって上部対流圏・下部成層圏へ一気に運ばれることが分かってきた。 CH_3I は水溶性ではないので雲中での除去は起らずに運ばれることになる。

上部対流圏・下部成層圏に CH_3I が輸送されても光分解が支配的であることには変わらないが、より高エネルギーの短波長の光が降り注いでいるため、その光分解過程は異なる可能性がある。図 9 に CH_3I の真空紫外域から紫外域までの吸収スペクトル（実線）と高度 20km（下部成層圏高度）の太陽光束（点線）を示す。250nm 付近の光はオゾンによって吸収されこの高度まで到達しないが、190-210nm に若干光が到達している領域がある（大気窓と呼ばれている）。この領域での CH_3I の吸収スペクトルは紫外

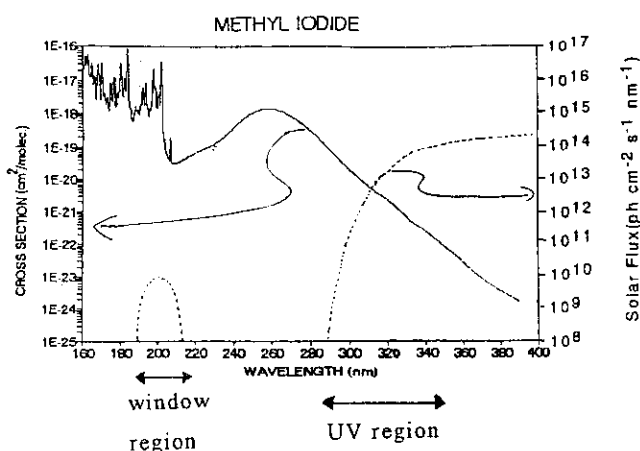


図 9. CH_3I の吸収スペクトル(実線)および高度 20 km での太陽光束(点線)

域と異なり構造を持っている。このことから、この波長領域では光分解過程 (1) とは別の光分解過程が起こる可能性がある。本研究では CH_3I のこの大気の窓領域での光分解過程での生成物を測定し、その収率を決定した。

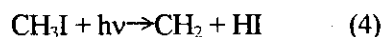
4. 2. 実験

大気の窓領域の光照射による CH_3I の光分解生成物の同定・定量を時間分解光イオン化質量分析計を用いて行った。測定はバイレックスガラス製の反応管内に He で 0.1% 程度に希釈した CH_3I を流通させ、193nm ArF エクシマーレーザー光を照射した。 CH_3I の光分解生成物はピンホールからサンプリングされ、Kr 共鳴ランプ (10.0、10.6eV) でイオン化され四重極マスフィルタで質量選別されて検出された。

4. 3. 結果と考察

4. 3. 1 CH_3I の 193nm 光分解生成物

CH_3I の 193nm 光分解系における質量スペクトルを図 10 に示す。スペクトルはレーザー照射後のイオン信号から照射前の (バックグラウンド) 信号を差し引くことによって得られた。スペクトルに現れている質量数 15, 127, 128 のシグナルはそれぞれ CH_3 , I , HI のイオン化によって生成する CH_3^+ , I^+ , HI^+ イオンであると同定された。検出された化学種がレーザー光分解によって直接生成したのか、あるいは後続反応によって生成したのかを確かめるために、それぞれのシグナルの時間プロファイルを測定した (図 11)。図から分かるようにいずれのイオンシグナルもレーザー照射とほぼ同時に立ち上がっていることが確認された。もし HI 分子が、例えば CH_3I の光分解によって H 原子を生成し更に生成した H 原子と CH_3I との反応によって 2 次的に生成していると過程すると、 HI の立ち上がりは観測された立ち上がりに比べ、もっとゆっくりしたものであると考えられる。それ故、観測された HI の速い立ち上がりは HI が 2 次的な生成物ではなく、光分解過程 (3) によって生成すると思われる CH_3 及び I と同様、光分解生成物であること、すなわち CH_3I の光分解において過程 (4) が存在すると結論出来る。



光解離過程 (4) は H 原子と I 原子が結合して HI 分子を作って分解していくことから分子機構と呼ばれる。

4. 3. 2 光分解過程 (4) の量子収率の決定

光分解過程 (4) の量子収率 ($\phi_{(4)} = (\text{HI の生成量}) /$

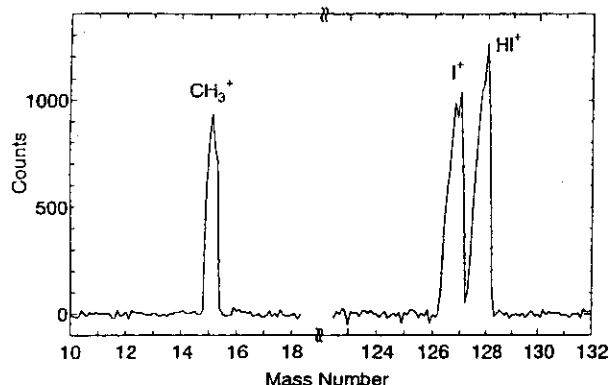


図 10. CH_3I の 193 nm 光分解系の時間分解光イオン化質量スペクトル

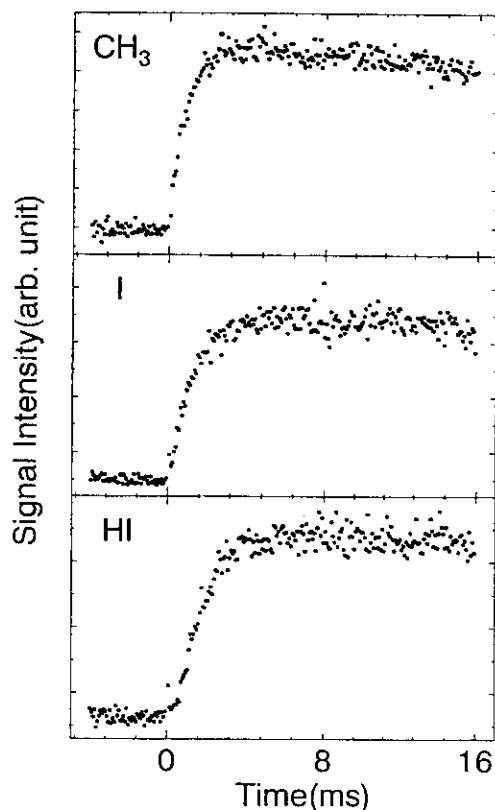


図 11. CH_3I の 193nm 光分解生成物の CH_3 , I , HI の時間変化。t=0 にレーザーを照射した。

(CH_3I による光の吸収量) を求めるのには、193nm での CH_3I の吸収断面積 (σ_{193})、光分解レーザー光強度 (I_L)、生成した HI 濃度が必要である。図 9 に示したように大気の窓領域では CH_3I の吸収はシャープなバンド構造を持つ。よって吸収断面積を求めるにはレーザー光を光源とした吸収断面積の値が必要であった。そこで ArF エキシマレーザー光を光源とした吸収測定を別に行い、レーザー光での CH_3I の吸収断面積として $1.5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ と決定した。レーザー光強度は別に校正されたジュールメーター (gentec ED-200) を用い、測定の間モニターした。また、生成した HI 濃度は HI イオンシグナル ($I(\text{HI})$) と標準試料 (HI/He mixture; 1.00%) を用いて決定した HI 検出感度 (S_{HI} , HI 1mTorr 存在下で得られるイオン信号強度に相当) から見積もった。結局、光分解過程 (4) の量子収率は式 (5) によって求められる。

$$\Phi_{(4)} = \{I(\text{HI})/S_{\text{HI}}\} / \{I_L \cdot \sigma_{193} \cdot [\text{CH}_3\text{I}]\} \quad (5)$$

式 (5) を用いて $\phi_{(4)}$ を計算し、 0.4 ± 0.1 と求まった。大気の窓領域での CH_3I の光分解において光分解過程 (4) は (3) に競合する主要な分解過程であることがわかった。また光分解過程 (3) で生成する CH_3 ラジカルの生成収率を独立に測定したところ (アセトンの 193nm での光分解で CH_3 が量子収率 2 で生成すると仮定した)、 $\phi_{(3)} = 0.7 \pm 0.1$ を得た。 $\phi_{(3)} + \phi_{(4)} = 1.1 (\sim 1)$ より、大気の窓領域での CH_3I の光分解過程は、両者ほぼ競合する光分解過程 (3) と (4) で説明できることが分かった。

4. 4 まとめ

大気中の主なヨウ素化合物である CH_3I の大気の窓領域 (190-210nm) での光分解過程において、 $\text{CH}_3 + \text{I}$ と競合して、 $\text{CH}_2 + \text{HI}$ に解離して HI を生成する過程の存在が示された。放出された HI は、光分解や Cl , OH との反応する他に、硫酸エアロゾルに溶け込んだり、エアロゾルの核を形成したりする可能性が予想される。 CH_3I に見られた紫外域と大気の窓領域での光分解過程の相違は吸収帯の性質の違いと考えられる。 CH_3I 以外の大気中のヨウ素化合物である $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 、 CH_2ClI 、 CH_2I_2 もまた大気の窓領域に紫外域 (250-300nm 付近) とは異なった吸収構造を示している。今回の結果の類推からこれらの分子においても大気の窓領域では分子機構が働いて HI や ClI 、 I_2 といった分子の放出が起る可能性が示唆された。

5. まとめ

本研究で得られた成果をまとめると次の通りである。

- (1) Kr ランプからの共鳴線(123.6nm)を Cl_2 に照射する事によって生じる発光を利用した高感度塩素分子検出器を開発した。
- (2) 塩素検出器は他の主だった大気微量成分からの干渉をほとんど受けずに塩素分子の検出が可能であった。
- (3) 塩素検出器の感度は 0 - 100 ppm の Cl_2 濃度範囲で良い直線性を示し、10 ppb の検出感度を有している事が分かった。
- (4) NO , I_2 , アセトンの硫酸溶液を含む液相への取り込みの機構を決定した。
- (5) ヨウ化メチルの大気の窓領域 (190-210 nm) での光分解で HI 分子が直接生成する過程が $\text{CH}_3 + \text{I}$ への分解過程と競合する事、 HI 生成量子収率が 0.4 である事が分かった。

6. 引用文献

- 1) S. Solomon, *Rev. Geophys.*, **26**, 131 (1988).
- 2) P. V. Danckwerts, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 301 (1950), **47**, 10 (1951).
- 3) J. L. Duncan, L. R. Schindler, and J. T. Roberts, *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 631 (1998).

[研究成果の発表状況]

(1) 口頭発表

- ① 猪俣敏、古林仁、鷺田伸明：第 12 回化学反応討論会 (1996)
「真空紫外光化学を利用した高感度塩素検出器の製作」
- ② 猪俣敏、鷺田伸明：第 2 回大気化学討論会 (1996)
「発光法による高感度塩素検出器の開発」
- ③ 鷺田伸明、猪俣敏、古林仁：第 37 回大気環境学会年会 (1996)
「塩素分子の紫外発光とそれを用いた塩素検出器の作成」
- ④ 猪俣敏、奥貫幸夫、今村隆史、鷺田伸明：日本化学会第 72 春季年会 (1997)
「HNO+O 反応の反応速度と反応機構」
- ⑤ 猪俣敏、古林仁、ブリディエ イザベル、鷺田伸明：第 13 回化学反応討論会 (1997)
「C₂H₂ClO ラジカルのレーザー誘起蛍光スペクトル」
- ⑥ 今村隆史、D. R. Hanson, A. R. Ravishanka：第 13 回化学反応討論会 (1997)
「硫酸溶液上での HONO + HCl 不均一反応」
- ⑦ S. Inomata, M. Furubayashi, N. Washida：Int. Symp. Atmos. Chem. & Future Global Environ. (1997)
“Development of a high sensitive detector of chlorine using the fluorescence method”
- ⑧ Y. Okunuki, N. Washida：Simp. New Aspects Photochem. & React. Dynamics, (1997)
“The rate of reaction of SH radical with oxygen atoms”
- ⑨ 幸田清一郎：日本化学会第 72 春季年会 (1997)
「気液界面の物質移動」
- ⑩ 鷺田伸明、古林仁、猪俣敏：第 14 回化学反応討論会 (1998)
「メチル置換型ビノキシラジカルのレーザー誘起蛍光スペクトルと酸素原子とオレフィン類の反応に関する新しい知見」
- ⑪ 猪俣敏、古林仁、奥貫幸夫、鷺田伸明：第 4 回大気化学討論会 (1998)
「メチルラジカルと窒素原子の反応速度の決定」
- ⑫ 猪俣敏、古林仁、今村隆史、鷺田伸明：日本化学会第 76 春季年会 (1999)
「ヨウ化メチルの 193nm 光分解による HI の生成」
- ⑬ 今村隆史：日本化学会第 76 春季年会 (1999)
「硫酸溶液へのアセトンの取り込み過程」
- ⑭ 高見昭憲、近藤照夫、門 安曇、幸田清一郎：日本化学会第 76 春季年会(1999)
「大気微量化学種の水への取り込み過程」

(2) 誌上発表

- ① Y. Matsumi, S. Nomura, M. Kawasaki, T. Imamura：J. Phys. Chem., **100**, 176 (1996)

- “Vibrational distribution of ClO radicals produced in the reaction $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$ ”
- ② A. Shimono, S. Koda : *J. Phys. Chem.*, **100**, 10269 (1996)
 “Laser-spectroscopic measurement of uptake coefficients of SO_2 on aqueous surfaces”
- ③ 今村隆史、猪俣敏、鷺田伸明 : 表面 **35**, 223 (1997)
 「大気化学における不均一反応」
- ④ M. Furubayashi, I. Bridier, S. Inomata, N. Washida, K. Yamashita : *J. Chem. Phys.*, **106** 6302 (1997).
 “Laser-induced fluorescence of the CH_2CHO radical”
- ⑤ 今村隆史 : JEM/SMILES サイエンスワークショップ報告書 (1998)
 「中緯度域におけるハロゲンの活性化」
- ⑥ C. A. Longfellow, T. Imamura, A. R. Ravishankara, D. R. Hanson : *J. Phys. Chem.*, **102**, 3323 (1998)
 “HONO solubility and heterogeneous reactivity on sulfuric acid surfaces”
- ⑦ A. Takami, S. Kato, A. Shimono, S. Koda : *Chem. Phys.*, **231**, 215 (1998)
 “Uptake coefficient of OH radical on aqueous surface”
- ⑧ S. Inomata, N. Washida : *J. Phys. Chem.*, in press
 “Rate constants for reactions of NH_2 and HNO with atomic oxygen, $\text{O}(^3\text{P})$, at temperature between 242 and 473 K”