

A-1 衛星データを活用したオゾン層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

② PSCs キャラクターゼーション及びハロゲンリザーバー分子との相互作用の解明

研究代表者 資源環境技術総合研究所 佐藤 優

通商産業省 工業技術院 資源環境技術総合研究所

大気圏環境保全部 励起化学研究室 佐藤 優・和泉 博・瀬戸口 修・

松沢 貞夫・清水 征生

大気圏環境保全部

田森 行男・指宿 堯嗣

平成8-10年度合計予算額 18,152千円

(平成10年度予算額 5,222千円)

[要旨] 衛星等で観測される極成層圏雲(PSCs)の赤外スペクトルからの組成・相の判断に寄与するデータの提供を目的に、実験室において、PSCsの主要な成分であることが確認されている水・硝酸を原料として作成した模擬PSCsの赤外スペクトルの光学特性について、観測データに類似したスペクトルの得られる反射法を中心に検討した。PSCs組成として可能性の高い硝酸3水和物(NAT)組成付近での赤外反射スペクトルからの組成・相の直接同定は困難であったため、同一堆積基盤を用いて、反射スペクトル及び、組成・相の同定の容易な透過スペクトルを測定できる方法により堆積基盤の組成・相の同定を行い、同時に反射スペクトルの評価を行った。過去の航空機によるPSCsの太陽掩蔽法での観測値に最も近いスペクトルは、KRS-5基盤に堆積させたNATフィルムの場合で得られたが、測定されたスペクトルのKramers-Kronig変換結果がNATの透過スペクトルを与えたため、主として堆積したNAT表面付近の散乱した反射光を見ているものと評価された。

[キーワード] 極成層圏雲(PSCs)、室内模擬実験、赤外分光測定、反射スペクトル、NAT

1. 序

成層圏でのオゾン濃度の低下は特に極域のオゾンホール現象として顕著に現れているが、その形成に、冬の極の低温時に限定的に出現する極成層圏雲(Polar Stratospheric Clouds : PSCs)が塩素活性化の不均一反応の場を提供すること、及び気相中HNO₃取り込み及び落下による脱窒作用によって極成層圏オゾンの破壊に寄与することで大きな役割を果たしていることは今や広く認められている。これより不均一反応の拡がりを求める観点からPSCsの相及び組成について明らかにするための数多くの努力が過去になされてきた。ライダー等による観測結果からPSCsには氷からなるタイプII PSCsと、氷の霜点よりも高い比較的高温で存在するタイプI PSCsとに分類され、タイプI PSCsについては、さらに固体のタイプI a及び液体のタイプI bに分類されており、後者についてはかなり良く理解されてきているものの、タイプI a PSCsについては物質的には硝酸及び水を主成分とした固体である以上のことについては未だ不明確なままである。

PSCs の解明に向けて、過去に航空機や気球による直接観測もかなりの数なされているが、観測の多くは可視～赤外領域の光学的な測定により実施されている。その一方で、実験室においては極成層圏を模擬した環境で硫酸、硝酸、水を用いて様々な相及び組成について検討され、主として赤外領域で数多くのスペクトルが得られており、本研究室でも主として硝酸-水系の物質に対する赤外スペクトルを求めている。したがって、数多く存在するはずの極成層圏現場における光学的な観測結果を用いて PSCs の相及び組成をリトリーブすることができれば、PSCs についての理解が大きく前進するものと考えられる。

2. 研究方法

本研究では以上の問題に対して実験室からのアプローチを試みた。すなわち、観測されているタイプ I a PSCs のスペクトルを室内実験で再現することができれば、室内実験では成層圏現場よりも限定された条件で対象を観察することが可能であるため、現在不明確なままになっている固体のタイプ I a PSCs の相及び組成が確定できるのではないかと考えた。極成層圏観測において赤外領域で一般に使用されている手法は、ADEOS 衛星の ILAS 機器も含めて太陽掩蔽法に依拠しており、太陽と測定機器間の大気及びエアロゾルの太陽光吸収から赤外スペクトルを得るものである。PSCs との関連で考えると、光源すなわち太陽光からの光線は PSCs エアロゾル群を 1 回通過して機器に入射する。粗っぽい近似ではあるが、本研究では基盤上に堆積させた滑らかではない模擬 PSCs の表面をエアロゾル群に見立てる方法、すなわち高感度反射法に類似したフーリエ変換赤外 (FTIR) 光学系でどのようなスペクトルが得られるかを検討した。

装置は真空断熱及び壁面冷却した赤外窓 (KRS-5) を有する減圧チャンバー及び FTIR (日本分光 FTIR/200) で構成されており、減圧チャンバー内には液体窒素から発生した冷却窒素ガスの循環するコールドフィンガーに設置された FTIR 光路上の模擬 PSCs 堆積基盤 (KRS-5 または銅) があり、模擬 PSCs は導入された水及び硝酸蒸気の冷却された堆積基盤上への気相からの昇華で形成される。堆積させた模擬 PSCs フィルムは分解能 2cm^{-1} 、25 回積算で記録した。スペクトルの記録及び処理は専用ソフト (日本分光) を用い、パーソナルコンピューター (Dell、Model433) 上で行った。

3. 銅基盤上に堆積させた模擬 PSCs の反射スペクトル

図 1 に透過法及び反射法における光学系の概念図及び対応する氷のスペクトルを示す。透過法では KRS-5 (臭化ヨウ化タリウム) 基盤を、反射法では銅基盤を用いており、反射法における基盤への入射角度は基盤に鉛直な面から 84 度である。反射法では OH 伸縮振動のピーク位置がレッドシフトするとともにブロードニングを起している。このピークは氷のゆっくりとしたアニーリングにより、さらにレッドシフト及びブロードニングが著しくなったが、Kinne 他 (1989) の氷の粒径に対するスペクトルのシミュレーション結果 (図 5: Kinne 他, 1989) から類推されるように結晶化の進展に伴うものと考えられた。アニーリングに伴う反射スペクトルの変動の大きさは、Kinne 他 (1989) により航空機搭載 FTIR での太陽掩蔽測定により観測されたタイプ I PSCs の光学深度の変動量の波長依存性 (図 11: Kinne 他, 1989、図 1: Toon 及び Tolbert, 1995) に対応しており (図 2)、太陽掩蔽法では様々な粒径の粒子からなる PSCs 全体を見透かしているために特定波長 (例えば 2000cm^{-1} 付近) での変動が大きいのであろうと推測される。

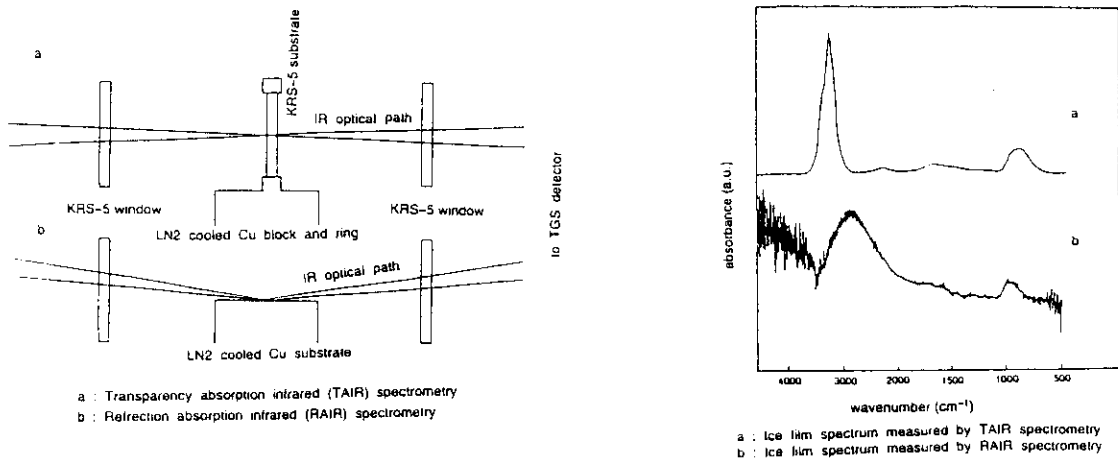


図1 透過法及び反射法における試料と FTIR 光学系の関係及び対応する氷のスペクトル

表1 主要な水-硝酸系固体フィルムの透過スペクトル吸収の概略の位置

α-NAT	β-NAT	氷
3220 cm ⁻¹ 大、肩 3435 cm ⁻¹	3360 cm ⁻¹ , 3220 cm ⁻¹ 大 W	3230 cm ⁻¹ 大、肩 3360 3140
1755 cm ⁻¹ 中、ブロード	2760 cm ⁻¹ 中、ブロード	2250 cm ⁻¹ 小、ブロード
1380 cm ⁻¹ 大、肩 1300 cm ⁻¹	1850 cm ⁻¹ 中、ブロード	1635 cm ⁻¹ 小、ブロード
820 cm ⁻¹ 小、鋭い	1665 cm ⁻¹ 小、非対称	860 cm ⁻¹ 中、ブロード
760 cm ⁻¹ 中、ブロード	1380 cm ⁻¹ 大、肩 1200 cm ⁻¹	
	822 cm ⁻¹ 中、鋭	
	735 cm ⁻¹ 小、鋭	
	708 cm ⁻¹ 中、ややブロード	
	600 cm ⁻¹ 小、ややブロード	
	496 cm ⁻¹ 小、やや鋭	
α-NAD	NAD	
赤外透過吸収スペクトルのピーク位置	3220 cm ⁻¹ 大、肩 3435 cm ⁻¹	
3235 cm ⁻¹ 大、頂上鋭、やや鋭	2740 cm ⁻¹ 中、ブロード	
2680 cm ⁻¹ 小、ブロード、非対称	2275 cm ⁻¹ 小、ブロード	
2280 cm ⁻¹ 小、ブロード	1770 cm ⁻¹ 大、ブロード	
1725 cm ⁻¹ 中、ブロード、肩 1840	1450 cm ⁻¹ 大、鋭、非対称	
1675 cm ⁻¹ 中、鋭、上のピーク中	1262 cm ⁻¹ 大、鋭	
1435 cm ⁻¹ 大、頂上ブロード、やや鋭	1026 cm ⁻¹ 中、鋭	
1300 cm ⁻¹ 大、鋭、肩 1260 cm ⁻¹	745 cm ⁻¹ 中、鋭、肩 810、860	
1040 cm ⁻¹ 小、やや鋭	678 cm ⁻¹ 小、非対称	
955 cm ⁻¹ 小、やや鋭	500 cm ⁻¹ 小、鋭	
860 cm ⁻¹ 中、ブロード、778 鋭		
α-NAM	NAM	
3500 cm ⁻¹ 急激なギャップ	2645 cm ⁻¹ 大、ややブロード	
3110 cm ⁻¹ 小、非対称	2240 cm ⁻¹ 中、ややブロード	
2910 cm ⁻¹ 小、ブロード	1676 cm ⁻¹ 中、鋭	
2650 cm ⁻¹ 中、ブロード、非対称	1278 cm ⁻¹ 大、肩 1450、1140	
1670 cm ⁻¹ 大、鋭、非対称	1030 cm ⁻¹ 小、やや鋭	
1410 cm ⁻¹ 中、やや鋭、非対称	816 cm ⁻¹ 小、鋭	
1302 cm ⁻¹ 大、鋭、肩 1260 cm ⁻¹	722 cm ⁻¹ , 705 cm ⁻¹ 中 W	
946 cm ⁻¹ 中、やや鋭	735 cm ⁻¹ 鋭、上の W に付属	
778 cm ⁻¹ 小、鋭	624 cm ⁻¹ 小、鋭	

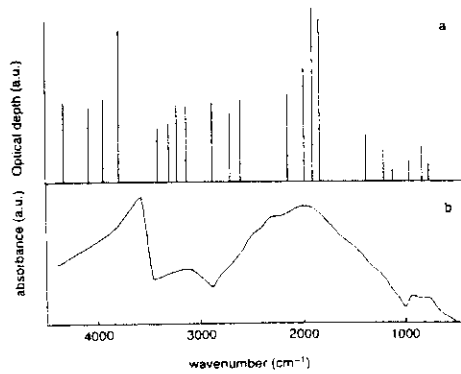


図2 タイプ I PSCs 実測スペクトル及びアニーリング中の氷反射スペクトル変動の波長依存性

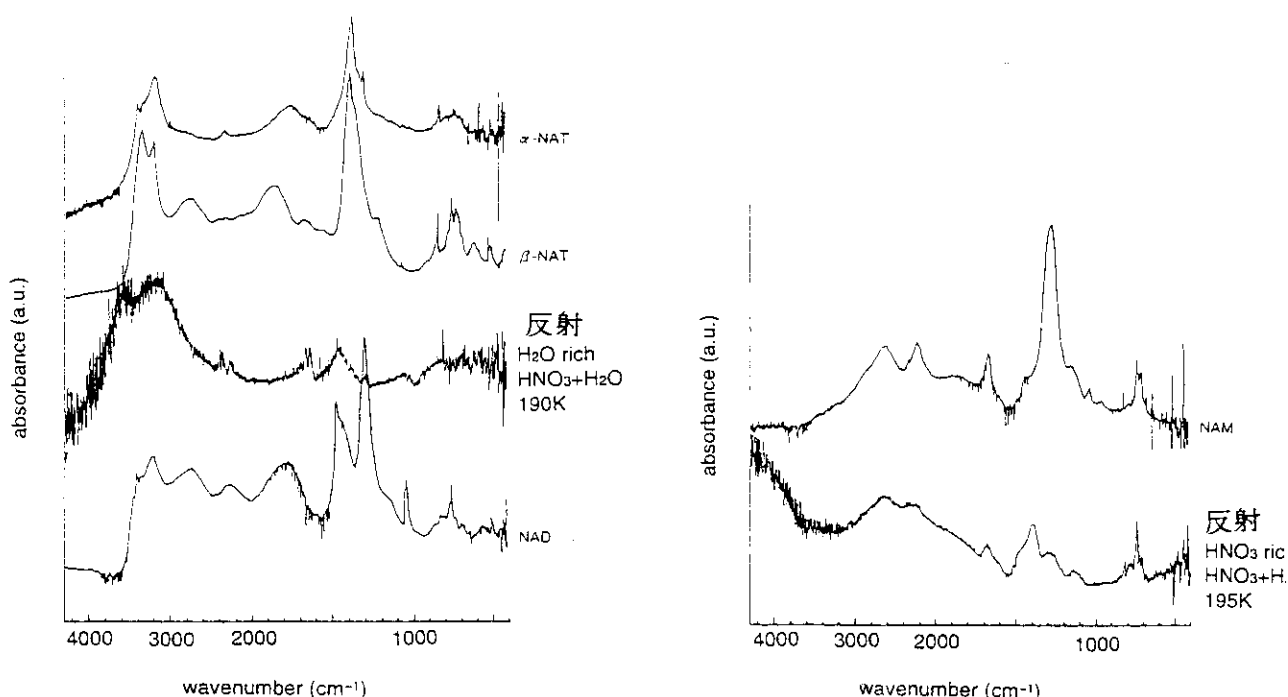


図3 水-硝酸系固体フィルムの透過(KRS-5 基盤)及び反射(銅基盤)スペクトル

図3には、硝酸-水系結晶固体フィルムの透過(KRS-5 基盤)及び反射スペクトル(銅基盤)の比較結果を、表1には観測された透過スペクトルにおける吸収位置をまとめたが、透過スペクトルではアモルファス(a-)状態(図中には含まれていない)も含めて細かく分類することが可能であったのに対して、反射スペクトルでは図3に示した以外の固体スペクトルのパターンは観察されなかった。硝酸を全く含まない系及び多く含む系については、それぞれ水及び硝酸1水和物(Nitric Acid Monohydrate: NAM)に同定することが可能であったが、条件的に硝酸3水和物(NAT)が堆積すると考えられた反射スペクトルは α -NAT、 β -NAT、 α -NAT、硝酸2水和物(Nitric Acid Dihydrate: NAD)、 α -NADのいずれにも整合しなかった。Toon 及び Tolbert(1995)は彼らの求めた光学定数から一定粒径のエアロゾルが空中に存在した場合に想定されるスペクトルについてシミュレートし、Kinne 他(1989)の観測結果と比較して、薄い硝酸溶液の場合にのみスペクトルが整合することを報告しているが、本研究での NAT 相当の反射スペクトルは彼らの溶液に対するシミュレーション結果(図1:Toon 及び Tolbert,1995)に最も良く整合していた。図3に示した NAT 相当の反射スペクトルは 800cm^{-1} に鋭い吸収を持っているが、そのピークは加熱によって 220K までには消失するとともに硝酸分子の吸収領域でのスペクトル形状がよりブロードな形に変化するが、これはフィルムの融解に伴うものであると考えられるために、図3の模擬 PSCs フィルムは固体であると推定された。銅基盤では相の同定の容易な透過スペクトルは計測不可能であるため、NAT 相当組成の反射スペクトルの同定を目的として、赤外光に対して透明な KRS-5 基盤を用いて次章に記述した実験を行った。

4. 単一堆積基盤による模擬 PSCs の透過及び反射スペクトル測定

NAT 組成と推定される水-硝酸固体の反射スペクトルの相を確定することを目的として、図4

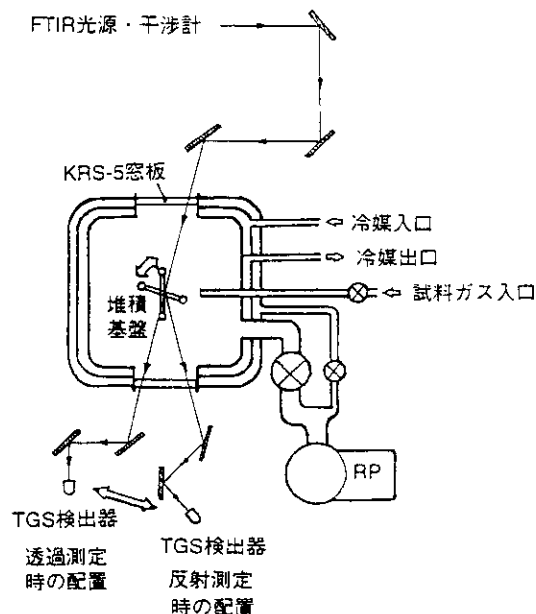


図4 単一基盤(KRS-5)での模擬PSCsの透過及び反射スペクトル測定装置

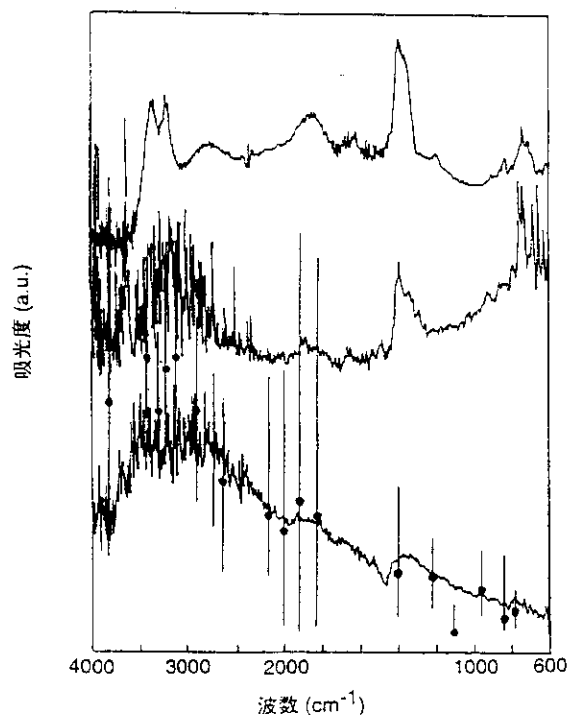


図6 単一の β -NATの透過(上)、反射(下)及びKK変換後(中)のスペクトル

に概念を示す装置により、単一の基盤に堆積させた水-硝酸フィルムの透過及び反射スペクトルを測定した。基盤は液体窒素から蒸発した冷却窒素ガスが循環するステンレス管で保持された直径30mmのKRS-5であり、FTIR光学系に対する向きを変化させることにより透過及び反射のいずれかのコンフィグレーションを選択することができる。反射測定時の面に鉛直方向からの入射角度は84度である。図5に硝酸-水フィルムが堆積して融解するまでの測定例を示す。トレースa、b、d、f、iが反射スペクトルに、残りが透過スペクトルに対応しており、トレースa→jの向きで時間が経過し、トレースbとc、dとe、fとg、h～jがほぼ同時刻に対応している。透過スペクトルからトレースc、dは α -NATに、トレースd～gは β -NATに対応しており、トレースhの時点で一旦 α -NATに変化した後にトレースjでは融解していることが明らかである。図5では左に生の測定値(吸光度)、右に透過スペクトルに対しては透過率に変換したもの、反射スペクトルに対してはKramers-Kronig変換したものを表示している。KRS-5基盤上で測定された反射スペクトルは銅基盤で測定したものとは異なり、銅基盤上において硝酸分子の吸収帯域で観察されたダブルレットは観察されず、その代わりにNATの透過スペクトルで大きな吸収を示す 1400cm^{-1} 付近で吸光度の窪みを示した。また、透過法で測定されたスペクトルとも大きく異なり、一見すると、結晶化が進行してOH伸縮振動のレッドシフトとブロードニングを起こした氷の反射スペクトルとも類似していたが、氷のスペクトル中には 1400cm^{-1} 付近の吸光度の窪みは、KRS-5基盤上での反射スペクトルの場合も含めて、存在しなかった。また、図6では、反射スペクトルがそれに重ねて示した極成層圏で航空機から観測されたタイプI PSCsの太陽掩蔽赤外スペクトル(Kinne他,1989)とも良く整合していることも示している。KRS-5基盤上に堆積した硝酸を含有する模擬PSCsフィルムの反射スペクトルは、吸収スペクトルとの比較から直接その相を同定する

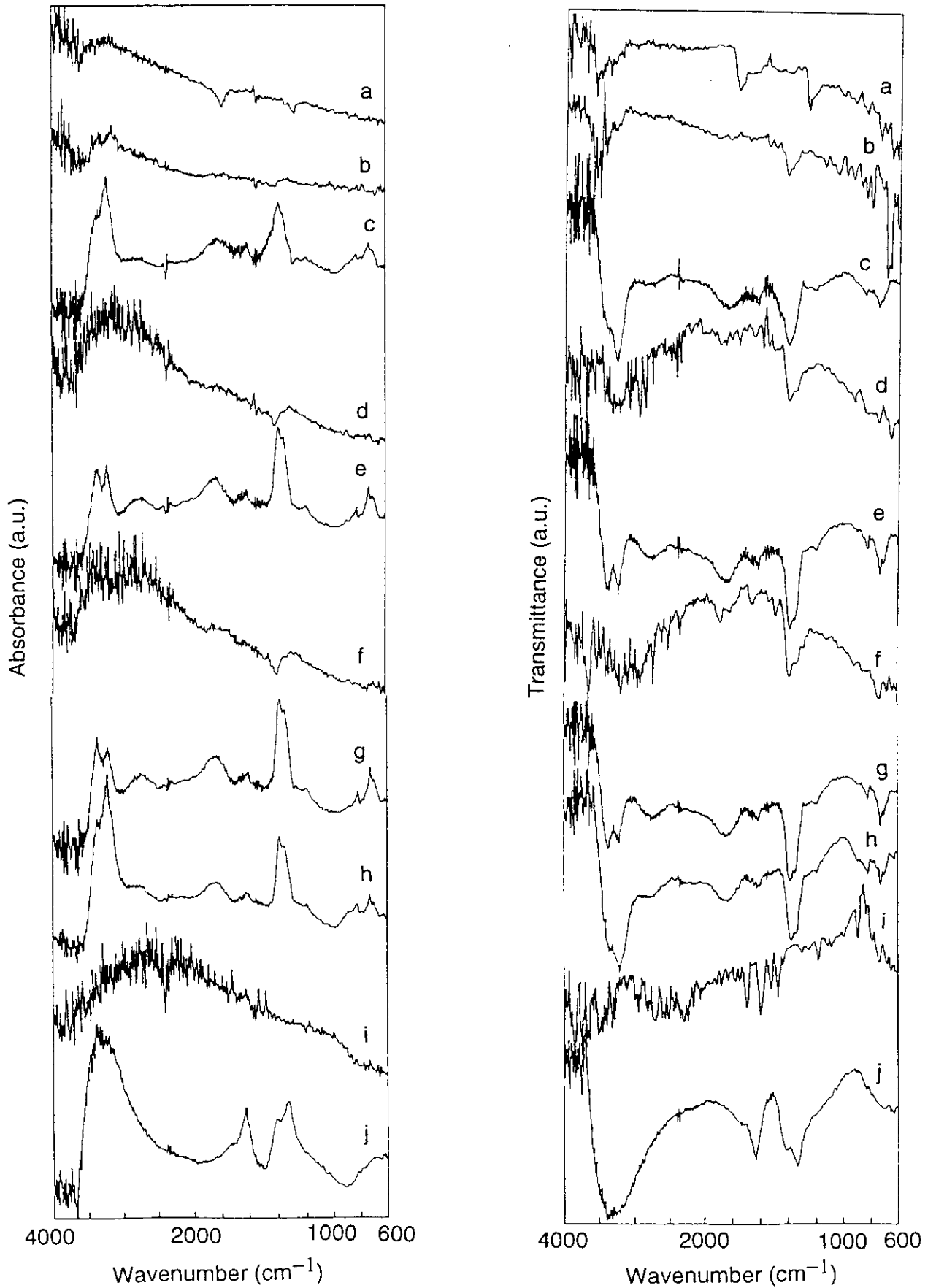


図5 単一の NAT 組成フィルムの堆積から消滅に至る透過及び反射スペクトルの測定例

ことは銅基盤上に堆積させたフィルム以上に困難であったため、反射スペクトルを透過スペクトルに変換する手法である Kramers-Kronig 変換を試みた。KRS-5 基盤上の NAT フィルムの反射スペクトルを Kramers-Kronig 変換した結果は、透過法で得られたスペクトルに対してかなり良い対応を示し、 1400cm^{-1} 付近に大きな吸収ピークが出現した。これより、KRS-5 基盤上の NAT フィルムの反射光には主として NAT 結晶面からの反射光が含まれていることが推測された。さらに、図 7 に示したように、硝酸濃度が高い場合についても検討したが、得られた反射スペクトルの Kramers-Kronig 変換後のスペクトル中には $1250 \sim 1300\text{cm}^{-1}$ 付近に大きな吸収が現れた(図 7 右、トレース c, d)。透過スペクトルにおいては、この領域では NAT は大きな吸収を持たないが、NAD や NAM ではアモルファス状態も含めて大きな吸収を持つため、それらの反射スペクトルは NAT ではなく、より硝酸濃度の高い水和物等に由来するものであることが推測された。これらの場合に対して、反射及び透過スペクトルの同時測定は、透過法に対するフィルムの光学的厚さが大きすぎたために達成できなかった。

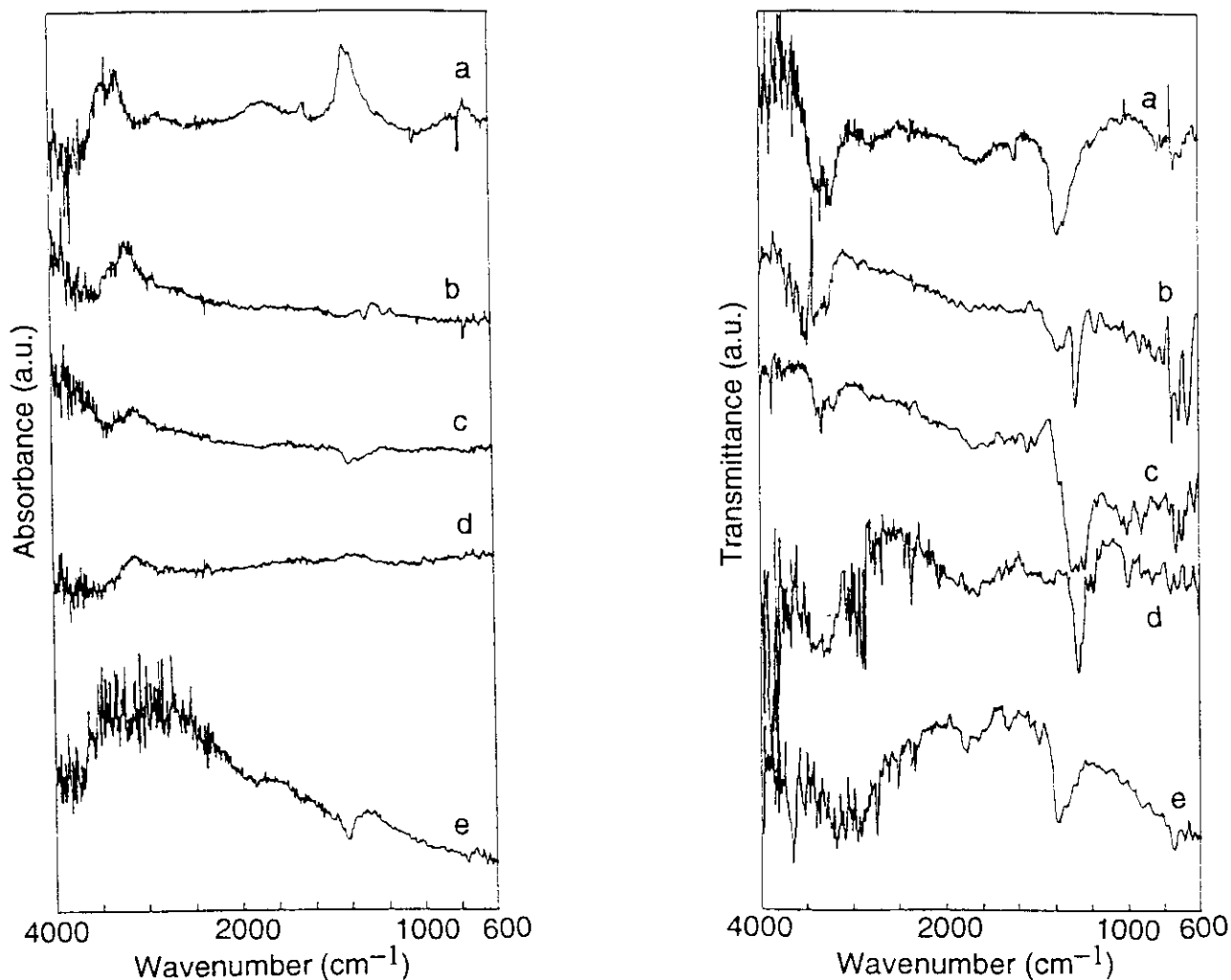


図 7 硝酸濃度が高い場合 KRS-5 基盤上の模擬 PSCs の反射スペクトル測定例 (b ~ d)
a : b に対応する透過スペクトル、e : β -NAT の反射スペクトル

5. 考察

以上に示した反射スペクトルの挙動は、模擬 PSCs フィルムとその下にある基盤との光学的な関係によって支配されているものと考察される。銅基盤を使用した場合に FTIR の光源からの光は模擬 PSCs フィルム面上に到達後に一部は表面で反射し、残りはフィルム中へ侵入後にフィルムと銅基盤境界面で反射されてフィルム面から空間へ再度放射され、両者の合成光が赤外センサー (TGS) へ到達する。後者は透過スペクトルを与えるために、銅基盤上で得られた反射スペクトルから直接相を同定することは NAT の場合を除いて可能であった。このケースで NAT の場合になぜ直接同定が困難なのかに対しては、現時点ではまだ、うまい説明を見いだしていない。KRS-5 基盤上で実施した硝酸を含有した模擬 PSCs フィルムの反射スペクトル測定の場合に対しては、以上とは異なった光が赤外センサーへ向かった可能性が高い。氷、 β -NAT、NAM、KRS-5 に対する実屈折率はそれぞれ $n = 1.30 \pm 0.01$ 、 1.51 ± 0.01 、 1.53 ± 0.03 (以上、Middlebrook 他,1994)、2.395 (国立天文台、理科年表,1999) とされているが、今回の実験で模擬 PSCs フィルム表面に侵入する角度は 84 度であるから、屈折率を代入することで氷、 β -NAT、NAM に対して $\theta = 49.4$ 、 41.1 、 40.5 度で入射すると計算される。なお、KRS-5 に対しては全ての場合 24.5 度で入射する。これよりフレネルの公式を用いて反射率を求めると、反射光の P、S 各成分に対して気相-氷：0.337 及び 0.514、気相- β -NAT：0.427 及び 0.691、気相-NAM：0.425、0.698、氷-KRS-5：0.176 及び 0.198、 β -NAT-KRS-5：0.183 及び 0.099、NAM-KRS-5：0.179 及び 0.092 が得られる。これより、 β -NAT 及び NAM の場合には気相との界面で反射される光成分が氷と比較して大きく、かつ、KRS-5 との界面では反射率が氷と比較して小さい。前者の効果はフィルム中へ侵入する光成分が少なくなることを意味しているため、フィルムを通過して KRS-5 面で反射される光は益々少なくなる。このため KRS-5 上に堆積させた NAT 等の硝酸を含有するフィルムから赤外センサーへ向かった光はフィルム表面での反射光が大きな割合を占めることになり、Kramers-Kronig 変換結果が透過スペクトルにほぼ等しいものになり、銅基盤の場合とは異なった反射スペクトルを与えたであろうことが推察された。なお、銅基盤上で観察された反射スペクトルの Kramers-Kronig 変換結果は透過スペクトルとは全く異なった、純粋な透過スペクトルに対して Kramers-Kronig 変換を施したような形状のスペクトルを与えた。

図 6 では極成層圏で観測されたタイプ I PSCs のスペクトルと KRS-5 基盤上に堆積させた β -NAT フィルムとの整合性が良いことを示しているが、観測されているタイプ I PSCs のスペクトルが波長に対してほぼ平滑であるのに対して、図 5、7 に示したように、KRS-5 上に堆積させた硝酸を含んだ模擬 PSCs フィルムの反射スペクトルも波長に対して同様に平滑な形状を持っていることが、両者の整合性の良い主な理由であろう。過去に観測されている NAT と推定されたタイプ I a PSCs の粒径は狭い粒径分布を持つと同時にメジアン粒径でサブミクロン領域にあり (例えば Deshlar 及び Oltmans,1998)、この値は赤外波長と比較して 2 桁程度も小さいため、粒径自体は粒子の赤外領域で消光スペクトルを得る条件を満足しているが、過去に PSCs の赤外観測から直接 NAT が同定された例はない。本研究の結果のように実験室においてさえも、実際に NAT が存在している場合でも、KRS-5 上に堆積したフィルムの反射光学系の場合のように見方を変えてしまうと得られたスペクトルから模擬 PSCs の相を直接同定することが困難になるが、極成層圏での観測でも同様のことが起こっているのかもしれない。

6. 本研究により得られた成果

実験室において極成層圏で観測されたタイプ I PSCs の赤外スペクトルの再現を試み、KRS-5 基盤上に堆積させた β -NAT フィルムの反射スペクトルが良く整合することを示し、その相の同定には Kramers-Kronig 変換が有効であったため、該当する光学系においては β -NAT 結晶表面からの反射光が卓越することを示した。

7. 参考文献

- Deshler, T. and S. J. Oltmans (1998): Vertical Profiles of Volcanic Aerosol and Polar Stratospheric Clouds Above Kiruna, Sweden: Winters 1993 and 1995, *J. Atmos. Chem.*, **30**, 11-23.
- Kinne, S., O. B. Toon, G. C. Toon, C. B. Farmer, E. V. Browell and M. P. McCormick (1989): Measurements of Size and Composition of Particles in Polar Stratospheric Clouds From Infrared Solar Absorption Spectra, *J. Geophys. Res.*, **94**, 16481-16491.
- Middlebrook, A. M., B. S. Berland, S. M. George, M. A. Tolbert and O. B. Toon (1994): Real refractive indices of infrared-characterized nitric-acid/ice films: Implications for optical measurements of polar stratospheric clouds, *J. Geophys. Res.*, **99**, 25655-26666.
- Toon O. B. and M. A. Tolbert (1995): Spectroscopic evidence against nitric acid trihydrate in polar stratospheric clouds, *Nature*, **375**, 218-221.

[国際共同研究等の状況]

なし

[研究成果の発表状況]

(1) 口頭発表

- ① 佐藤 優：第7回大気化学シンポジウム(1996)
「模擬極成層圏雲の反射赤外スペクトル」
- ② 佐藤 優：大気エアロゾルのモニタリングに関するシンポジウム(1997)
「硝酸/水系模擬極成層圏雲の赤外スペクトル特性」
- ③ 佐藤 優：第4回大気化学討論会(1998)
「模擬実験による極成層圏雲(PSCs)の赤外スペクトルの観察」
- ④ 佐藤 優、瀬戸口修：第9回大気化学シンポジウム(1999)
「単一の模擬極成層圏雲フィルムの透過及び反射スペクトル」
- ⑤ 佐藤 優：環境技術総合推進会議合同第3回研究発表会(1999)
「単一の極成層圏雲フィルムの透過及び反射 FTIR スペクトルの同時測定」

(2) 論文発表

- ① 佐藤 優：エアロゾル研究、**11**, 2, 100-107(1996)
「極成層圏エアロゾルの生成の物理化学」

(3) 出願特許、受賞等

なし