

## 研究 成 果 報 告 書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		真空紫外レーザー分光計測による大気化学反応の高精度ラボ実験			
研究テーマ (欧文) AZ		Laboratory studies of atmospheric reactions by vacuum ultraviolet laser-induced fluorescence spectroscopy			
研究氏 代 表 名 者	カナ CC	姓) タカハシ	名) ケンシ	研究期間 B	2003 ~ 2004 年
	漢字 CB	高橋	けんし	報告年度 YR	2005 年
	ローマ字 CZ	Takahashi	Kenshi	研究機関名	名古屋大学太陽地球環境研究所
研究代表者 CD 所属機関・職名		名古屋大学太陽地球環境研究所 大気圏環境部門 助手			
<p>概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください。)</p> <p>大気化学に関連した反応過程の解明を目指して、波長可変真空紫外レーザー分光法による室内実験を行った。対象は、(1)フロンガスおよびフロン類似構造を持つ含塩素炭化水素の成層圏における光分解反応、(2)O(<sup>1</sup>S)原子の成層圏および中間圏における反応過程、(3)対流圏オゾンの近紫外領域における光分解反応、である。(1)では、フロンガスを 193nm の紫外レーザーにより光分解し、生成する塩素原子 Cl(<sup>2</sup>P<sub>j</sub>)の量子収率を決定した。Cl(<sup>2</sup>P<sub>j</sub>)は、134nm 付近の真空紫外レーザー誘起蛍光法を用いた。CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CFCl<sub>3</sub> では、Cl(<sup>2</sup>P<sub>j</sub>)の生成量子収率が 1 であった。同様の分子構造を有する含塩素炭化水素(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CHCl<sub>3</sub>、CHFCl<sub>2</sub>)について実験を行ったところ、Cl(<sup>2</sup>P<sub>j</sub>)の生成量子収率は 1 であった。このことから、成層圏に輸送されたフロンガスおよび含塩素炭化水素の紫外光分解では、塩素原子が量子収率 1 で生成されることが明らかにされた。(2)では、酸素原子 O(<sup>1</sup>S)と、大気分子との反応速度を計測した。O(<sup>1</sup>S)原子は、121.8nm の真空紫外レーザー誘起蛍光法で直接検出した。O(<sup>1</sup>S)のレーザー誘起蛍光の検出に成功したのは、我々のグループが世界で初めてである。従来、O(<sup>1</sup>S)原子の検出には、<sup>1</sup>S→<sup>1</sup>D の禁制遷移に伴う 557nm の可視発光を観測する手法が用いられてきたが、我々の開発した手法では、それらよりも約 100 倍検出感度が高く、より精密な反応計測が可能になった。決定された反応速度定数を用いて、成層圏、中間圏および熱圏下部における大気光の発光過程について詳しい議論をすることが可能になった。(3)では、オゾンを 307-311.5nm の紫外レーザーにより光分解し、生成する O(<sup>1</sup>D)原子の量子収率を決定した。この波長域の O(<sup>1</sup>D)の生成量子収率は、対流圏大気の OH ラジカル生成効率の見積もりに鋭敏に反映されるため、従来のデータベースの値よりも、より緻密な測定データが要求されていた。そこで我々は、真空紫外レーザー誘起蛍光法により O(<sup>1</sup>D)原子を直接検出し、従来よりも高い精度で O(<sup>1</sup>D)の生成量子収率を決定することに成功した。</p>					
キーワード FA		真空紫外レーザー	大気化学		

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Quantum yields for Cl( <sup>2</sup> P <sub>j</sub> ) atom formation from the photolysis of chlorofluorocarbons and chlorinated hydrocarbons at 193.3nm							
	著者名 <sup>GA</sup>	Taketani et al.	雑誌名 <sup>GC</sup>	Journal of Physical Chemistry A					
	ページ <sup>GF</sup>	2855 ~ 2860	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	0	5	巻号 <sup>GD</sup>	109
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Reaction kinetics of O( <sup>1</sup> S) atom with atmospheric molecules							
	著者名 <sup>GA</sup>	Nakayama et al.	雑誌名 <sup>GC</sup>	Chemical Physics Letters					
	ページ <sup>GF</sup>	163 ~ 167	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	0	4	巻号 <sup>GD</sup>	398
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Accurate determination of the absolute quantum yield for O( <sup>1</sup> D) formation in the photolysis of Ozone at 308 nm							
	著者名 <sup>GA</sup>	Takahashi et al.	雑誌名 <sup>GC</sup>	Journal of Physical Chemistry A					
	ページ <sup>GF</sup>	10497 ~ 10501	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	0	4	巻号 <sup>GD</sup>	108
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	

#### 欧文概要<sup>EZ</sup>

Laboratory experiments on atmospheric reactions have been conducted using a technique of vacuum ultraviolet laser-induced fluorescence (VUV-LIF) spectroscopy. The atmospheric reactions focused here were (i) photodissociation processes of chlorofluorocarbons (CFCs) in the stratosphere, (ii) kinetic studies of O(<sup>1</sup>S) reactions with atmospheric molecules, and (iii) accurate determination of the quantum yield for O(<sup>1</sup>D) formation from O<sub>3</sub> photolysis in the troposphere. For photolysis of CFCs, the Cl(<sup>2</sup>P<sub>j</sub>) atoms have been directly detected by the VUV-LIF technique at 135.2 and 134.7 nm for j=1/2 and 3/2, respectively. The quantum yields for Cl(<sup>2</sup>P<sub>j</sub>) atom formation in the UV photolysis of CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and CFC<sub>13</sub> at 193 nm were found to be unity. Chlorinated hydrocarbons of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> and CHFCl<sub>2</sub>, which are analogous to CFCs, also give a unit value for the Cl(<sup>2</sup>P<sub>j</sub>) quantum yield. This result indicates that the C-Cl bond scission occurs predominantly in the stratospheric photolysis of CFCs and chlorinated hydrocarbons studied here. Kinetics of the O(<sup>1</sup>S) reactions with atmospheric molecules has been studied through the VUV-LIF detection of O(<sup>1</sup>S) atoms at 121.76 nm. For collision partners of O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and O<sub>3</sub>, the rate coefficients at 295 ± 2 K have been determined to be (2.85 ± 0.31) × 10<sup>-13</sup>, (3.09 ± 0.29) × 10<sup>-13</sup>, (6.38 ± 0.38) × 10<sup>-10</sup> and (4.63 ± 0.45) × 10<sup>-10</sup> in units of cm<sup>3</sup>molecule<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, respectively. Those rate coefficients are important for understanding the chemical processes of airglow and aurora emissions. For O<sub>3</sub> photolysis experiment, absolute O(<sup>1</sup>D) quantum yield from the photolysis of O<sub>3</sub> at 308.0 nm should be determined accurately with high precision for its atmospheric significance. This is because it has been used as a reference in the relative measurements to obtain the O(<sup>1</sup>D) quantum yields as a function of photolysis in the near-UV region. The room-temperature quantum yield for O(<sup>1</sup>D) formation from O<sub>3</sub> photolysis at 308.0 nm has been determined to be 0.804 ± 0.048 (95% confidence interval), in which the uncertainty is much smaller than the values recommended for use in atmospheric studies. The O(<sup>1</sup>D) quantum yield values at photolysis wavelengths between 307 and 311.5 nm have also been presented.