

真空紫外スペクトルの計測による地球温室効果気体の 大気寿命の評価

高橋けんし、中山 智喜、松見 豊、Susan Solomon、下條 竜夫、繁政 英治、
Timothy J. Wallington
(名大太陽研、名大院理、NOAA/Aeronomy Lab.、姫路工大、分子研、Ford Research
Lab.)

【はじめに】ごく最近、Sturgesら[1]は南極氷床のフィルンに閉じ込められた気体成分の分析を行い、1960年代以前は検出下限以下だった硫黄化合物、 SF_5CF_3 が、1999年には0.12 pptまで徐々に増加していることを発見した。 SF_5CF_3 は、フィルン中に見出された大気中濃度の推移やその化学的特性から考えて、人為起源であると考えられているが、その生成・消滅過程についての知見は無かった。他方、代替フロンに代表されるようなパーフルオロ化合物の多くは、可視や紫外には強い光吸収帯が存在せず、また、OHラジカルや $\text{O}(^1\text{D})$ との反応性が非常に小さいことから、 SF_5CF_3 も対流圏や成層圏では容易には分解されることなく、非常に長い大気寿命を有すると予想される。大気高層に到達したそれらの長寿命な分子は、わずかに入射してくる真空紫外領域の太陽放射によって光分解反応などを誘起されたり、宇宙から降り注ぐ電子による電子付着などによって、大気中から除去されると考えられる。その一方で、多くのフッ化炭化水素は、 $600 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ の赤外領域に強い光吸収を持つ分子が多い。この赤外域の一部は、地球の夜間放射の窓領域に重なっており、強力な温室効果をもたらす可能性のある分子も多いことが知られている。

本研究では、シンクロトロン放射光と波長可変真空紫外レーザーを用いて真空紫外吸収スペクトルの直接計測を行った。そして、光化学モデル計算によって、大気中での SF_5CF_3 の消滅過程として、中間圏や下部熱圏での電子付着が主要な過程であることを見出したので報告する。また、光化学モデル計算によって、正確な大気寿命を求めた。さらに、フーリエ変換赤外分光によって赤外吸収スペクトルを計測し、地球温暖化係数(GWP 値)を算出した[2]。

【実験】初めに、波長 106 - 200 nm における真空紫外吸収スペクトルを分子研 UVSOR で計測した。放射光をモノクロメータで単色化したのち、光路長 330 mm の吸収測定セルに導いた。得られたスペクトルを、図 1 に示した。スペクトルの吸光度が濃度に対して線形であることを確認した。155 nm よりも短波長領域にしか有意な吸収がないことが分かった。また、スペクトルには有意な振動構造が観測されず、エネルギー的にブロードなスペクトルであることから、光励起後は解離反応を起こしていると予想される。

次に、名大 STE 研の波長可変真空紫外レーザー光を使って、波長 121.6 nm における吸収断面積を計測した。地球大気の上層においては、太陽を起源とする 121.6 nm の光子が入射しており、平均的なフラックスは 150 nm 以下における他の波長域におけるそれよりも有意である。従って、大気上層まで到達した気体成分が真空紫外域のみに有意な吸収を有する場合には、Lyman- α による光解離反応が、大気中からの除去過程として効いてくる可能性がある。そこで本研究では、Lyman- α における吸収断面積を正確に知るために、SOR による測定だけでなく、真空紫外レーザーによる測定も行った。

波長可変真空紫外レーザーは、Kr を非線形光学媒質とした二光子共鳴四光波混合法によって発生さ

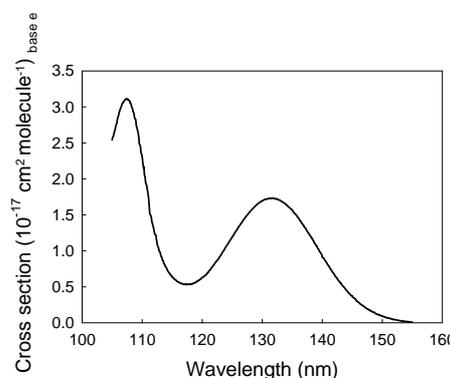


図1 SF_5CF_3 の真空紫外吸収断面積

せた。121.6 nm の正確な波長は、HCl 分子を 193 nm で光解離させ、生成した H 原子のレーザー誘起蛍光を観測することで確認した。真空チャンバーに SF₅CF₃ ガスを連続的に流し込みつつ、121.6 nm の吸光度を圧力を変えて計測し、 $\sigma(121.6 \text{ nm}) = (7.8 \pm 0.6) \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ が求められた。この値は、SOR 光で計測された値と、誤差範囲内でよく一致した。

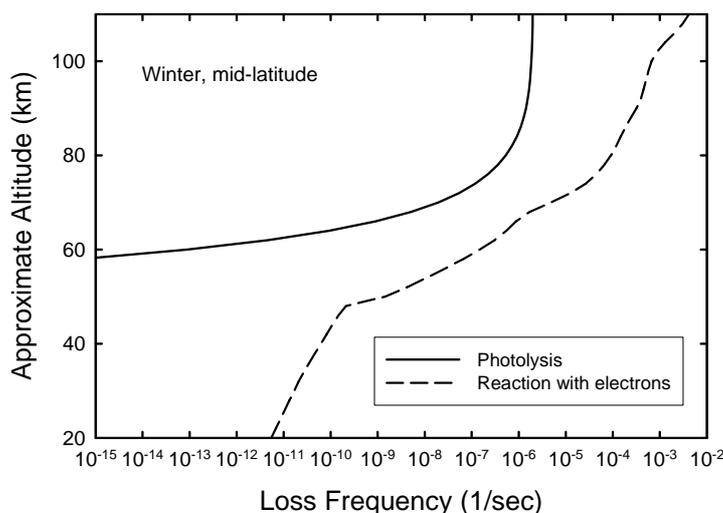


図2 中緯度における SF₅CF₃ の解離速度の大気モデルシミュレーション結果

【大気モデル計算】 続いて、最近報告された O⁺, NO⁺などのイオンと SF₅CF₃ の反応速度係数 [3]や、電子付着のデータを考慮して、大気モデル計算による SF₅CF₃ の大気中からの消滅過程についてのシミュレーションを行った。大気モデルは、Morris らなどにも使われているモデルと同じで、高度 16 - 116 km 領域を対象としている。シミュレーション結果を、図 2 に示した。図 2 は、SF₅CF₃ が大気上層まで輸送された後に、成層圏界面を突き抜けたところで増加する電子密度による電子付着と Lyman- α による解離反応が急激に進行するようになり、中間圏から下部熱圏において消滅が加速されることを示している。図2にはO⁺やNO⁺イオンによる消滅反応の寄与がプロットされていない。O⁺や NO⁺は太陽からの真空紫外や極端紫外の光によって生成されるが、反応速度と数密度の兼ね合いで、Lyman- α での光解離反応や電子付着反応に比べると、無視できるくらい小さいという結果になったためである。本研究の大気シミュレーションモデルによる評価により、電子付着が有意な消滅反応であることが初めて明らかになった。電子付着による解離経路としては、SF₅CF₃ + e⁻ → SF₅⁻ + CF₃ が大きな反応断面積を持っており、マイナーな経路として SF₅ + CF₃⁻, F + SF₄CF₃, F + SF₅CF₂ もあることが Sailer ら[4]の実験によって明らかにされている。

本研究の大気シミュレーションの結果から、SF₅CF₃ の大気寿命を求めることができる。電子付着による解離への寄与は、電子密度に依存する。太陽活動が静穏なときと活発なときでは、電子密度が変わってくるが、その違いを考慮すると、SF₅CF₃ の大気寿命は 800 ± 150 年と求めることができた。大気シミュレーションによる SF₅CF₃ の寿命の算定はこの研究が初めてである。

得られた大気寿命値を用いて GWP 値を計算した。GWP は、CO₂ および対象となる気体とをそれぞれ 1 kg ずつ大気中に放出したと仮定して、CO₂ を基準にした相対的な温室効果として定義される。我々は、フーリエ変換赤外分光計と White 型多重反射セルとを組み合わせ、SF₅CF₃ の赤外吸収スペクトルを計測した。地球の夜間大気放射の窓領域で吸収断面積を積分し、SF₅CF₃ の GWP 値を求めたところ 100 年の積算値として CO₂ の 18000 倍であることが明らかになった。この GWP 値は、現在知られている大気分子の中では、SF₆ について大きな GWP である。

[1] Sturges, W. T. *et al.* (11 authors), *Science*, **289**, 611-613, 2000.

[2] Takahashi, K., T. Nakayama, Y. Matsumi, S. Solomon, T. Gejo, E. Shigemasa, and T. J. Wallington, *Geophys. Res. Lett.*, **29**(15), doi:10.1029/2002GL015356, 2002.

[3] Kennedy, R. A., and C. A. Mayhew, *Int. J. Mass Spec.*, **206**, i-iv, 2001.

[4] Sailer, W. *et al.*, (10 authors) *Chem. Phys. Lett.*, **351**, 71-78, 2002.