

# Cavity Ring-Down 分光法による 大気中の $\text{NO}_3$ ラジカルの反応 に関する研究



東京学芸大学

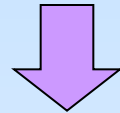
東京学芸大学教育学部  
自然科学系広域自然科学講座  
環境科学分野  
准教授  
中野幸夫

# 本研究は…

レーザー閃光光分解法

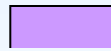


Cavity Ring-Down 分光法



## 時間分解型 Cavity Ring-Down 分光法測定装置

従来までの過渡吸収法と同様に用いることができる。  
しかしながら、その感度は過渡吸収法の数千倍近くなるため、これまで測定が困難だった低濃度でのラジカル反応などの測定を行うことができる。



まずは、この説明 研究対象は

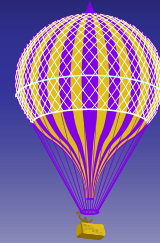
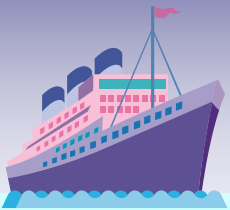


大気化学

# 大気化学研究

## 大気計測

気球、飛行機、  
船舶、衛星

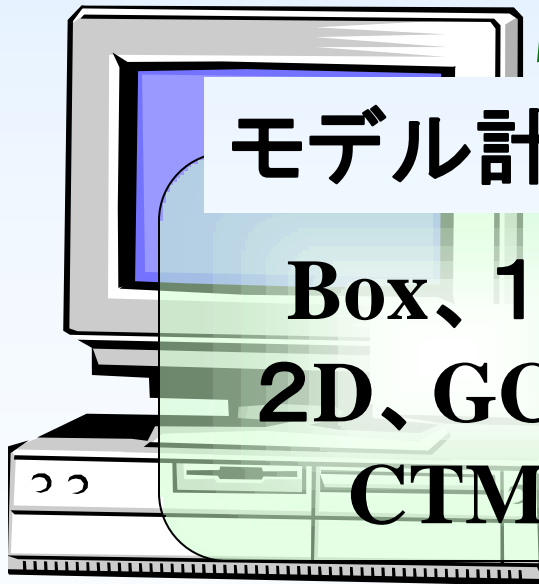


モデル計算

Box、1D

2D、GCM

CTM



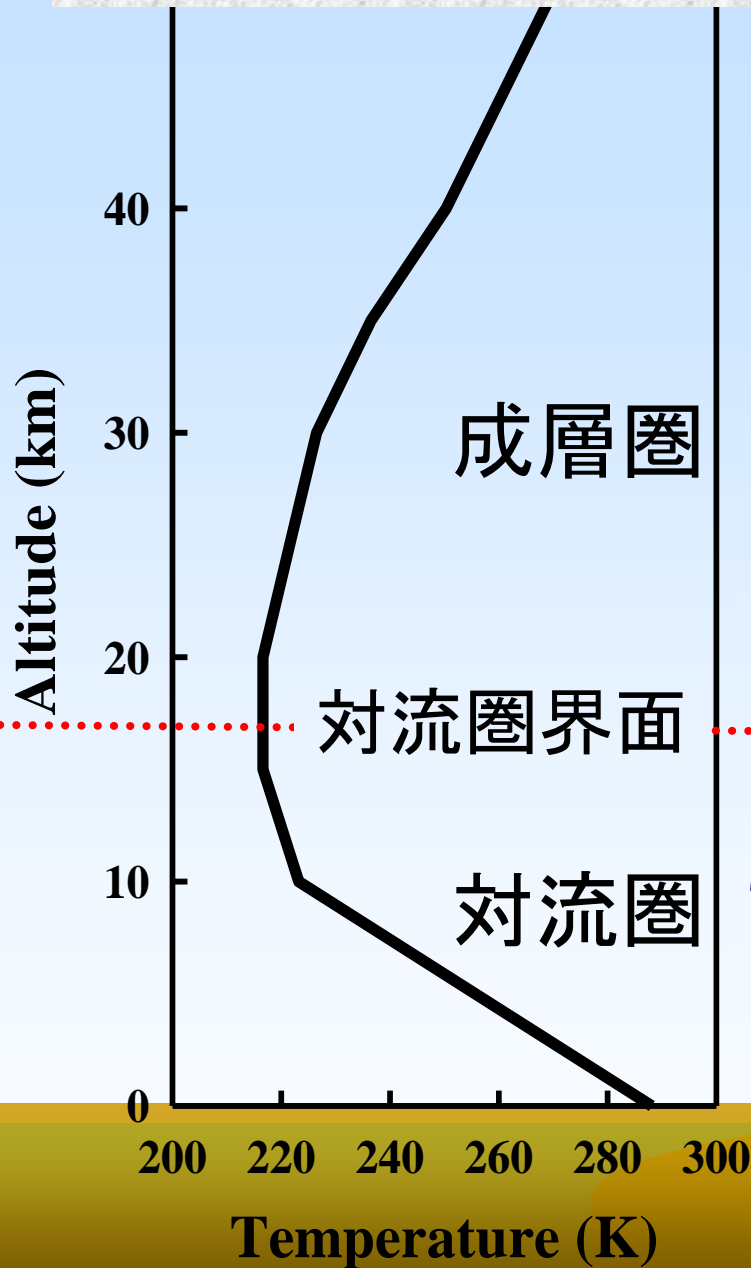
実験室での  
基礎研究

化学反応過程  
速度、生成物

本研究



# 対流圏の大気化学



## 大気は酸化性的

大気に放出されたものは、酸化過程を受けることにより、水溶性物質、もしくは蒸気圧の低い化合物に変換されて、大気中より取り除かれる。

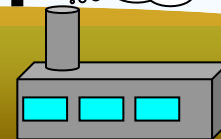
対流が少ない



1ヶ月

5-10年

Washed Out



# 大気中で最も重要な3つの酸化過程

・OHラジカルとの反応による開始過程

・太陽光による光分解とその後の $O_2$ や $O_3$ などとの反応による開始過程

昼間の反応

## — 本研究 —

・ $NO_3$ ラジカルとの反応による開始過程

夜間の反応



本研究は...

次に、この説明

レーザー閃光光分解法

+

Cavity Ring-Down 分光法

時間分解型 Cavity Ring-Down 分光法測定装置

従来までの過渡吸収法と同様に用いることができる。  
しかしながら、その感度は過渡吸収法の数千倍近くなるため、これまで測定が困難だった低濃度でのラジカル反応などの測定を行うことができる。

研究対象は

大気化学

# 吸収法とは

吸収法:

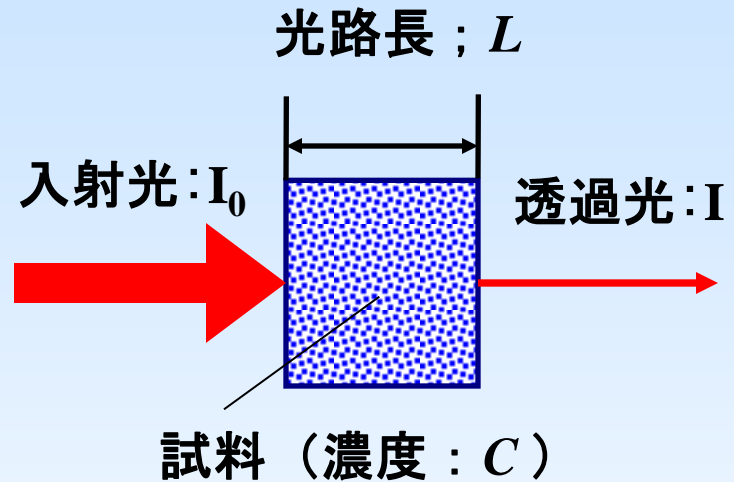
被検出分子による光の吸収による光の強度の減少の測定

ランベルト・ベールの法則:

光の減少量は吸収物質の濃度と光路長に以下の関係がある。

$$\log(I_0/I) = \varepsilon CL$$

$\varepsilon$ :モル吸光係数(定数)



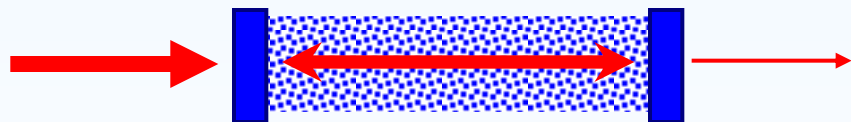
光路長を伸ばすことができれば感度上昇

従来の吸収法



光路長: 0.01 - 10 m

キャビティーリングダウン分光法

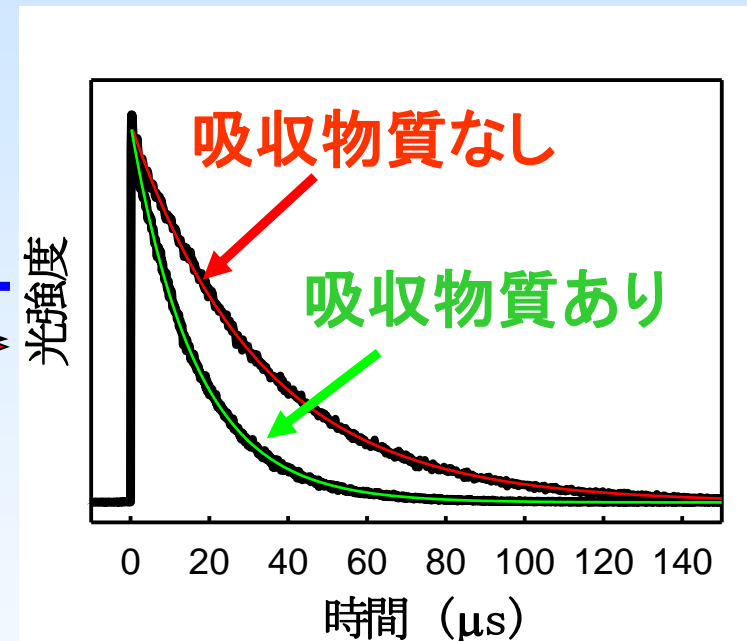
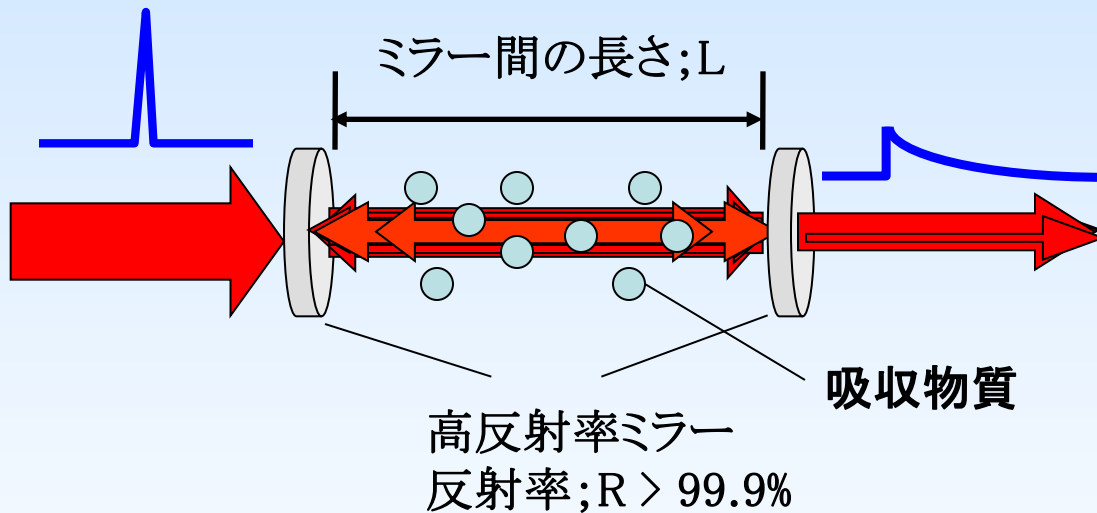


光路長: 1,000 - 10,000 m



# キャビティーリングダウン分光法の原理

高反射率ミラーで構成された光学キャビティー間を検出光が往復することにより、数～数十kmの有効光路長を得ることができる。それ故、従来の吸収法の数千倍感度が高い。



$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau) = I_0 \exp(-t/\tau_0 - \sigma nct)$$

$\tau_0$ : 真空でのリングダウンレイト     $n$ : 吸収物質の濃度  
 $\sigma$ : 吸収断面積     $c$ : 光速

図 実測されたリングダウンシグナル。このキャビティー内の光パルス滞在時間は $33\mu\text{s}$ であり、実効光路長として $10\text{ km}$ になっていることがわかる。

# キャビティーリングダウン分光法の利点

| 利点      | 具体例                         |
|---------|-----------------------------|
| 高感度     | 吸光度が $10^{-8}$ / pathまで測定可能 |
| 高定量性    | 検出用レーザーの光強度の変動に影響されない       |
| 高選択性    | 目的の被検出物質のみの測定が可能である         |
| 広い圧力範囲  | 分子線から常圧まで使用可能               |
| 高い波長分解能 | 検出用レーザーの線幅により決定             |

# キャビティリングダウン分光法と レーザー誘起蛍光法の比較

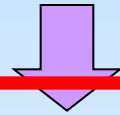
|          | キャビティリング<br>ダウン分光法 | レーザー誘起<br>蛍光法 |
|----------|--------------------|---------------|
| 絶対濃度算出   | 可能                 | 不可            |
| 常圧条件下    | 可能                 | 不可            |
| 非発光ラジカル  | 可能                 | 不可            |
| 位置分解能    | 低い                 | 高い            |
| 屈折率変化ある時 | 不可                 | 可能            |
| 波長範囲     | 狭い                 | 広い            |

# 本研究は…

レーザー閃光光分解法



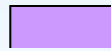
Cavity Ring-Down 分光法



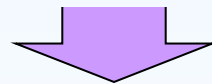
最後に、この説明

## 時間分解型 Cavity Ring-Down 分光法測定装置

従来までの過渡吸収法と同様に用いることができる。  
しかしながら、その感度は過渡吸収法の数千倍近くなるため、これまで測定が困難だった低濃度でのラジカル反応などの測定を行うことができる。

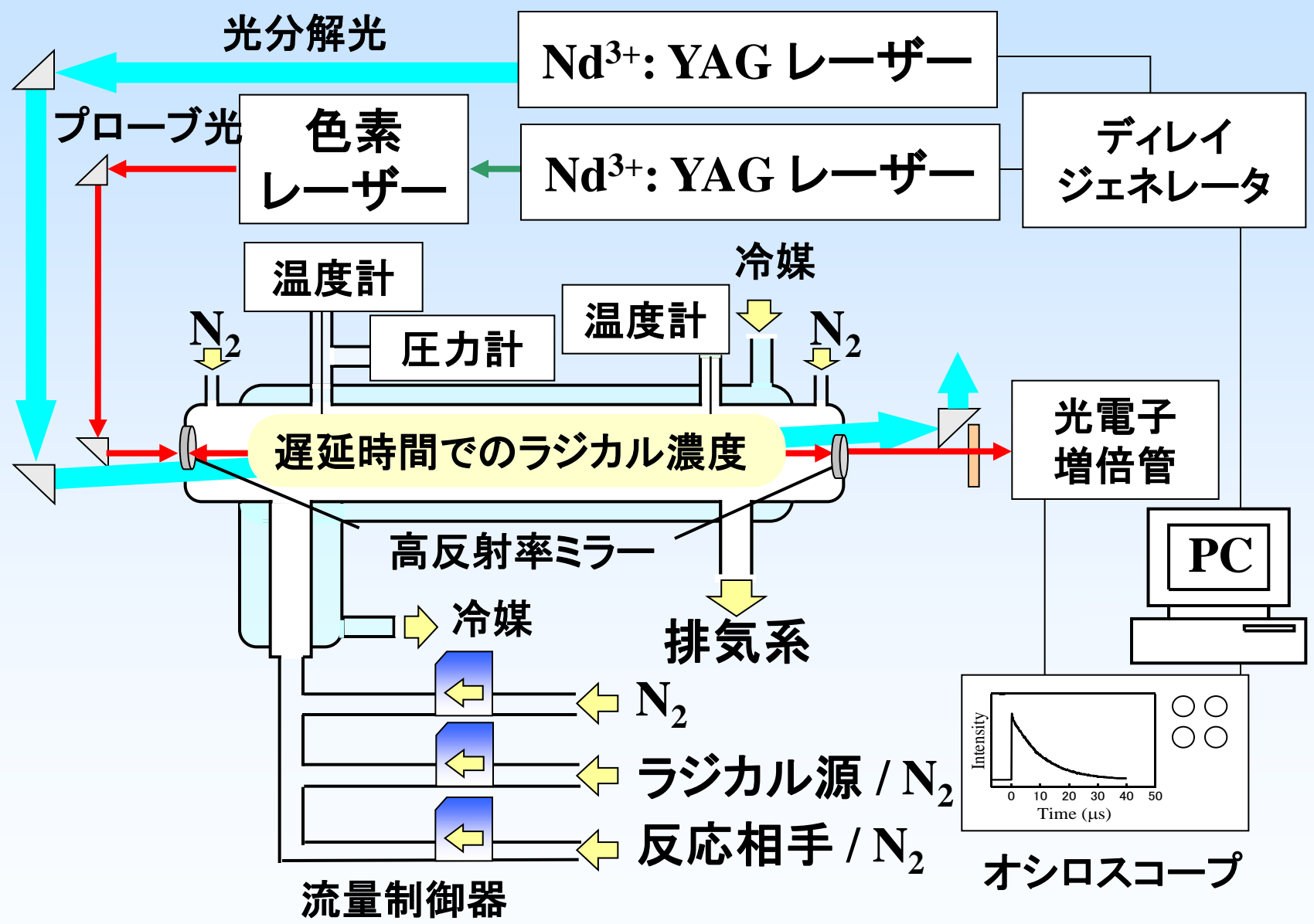


研究対象は

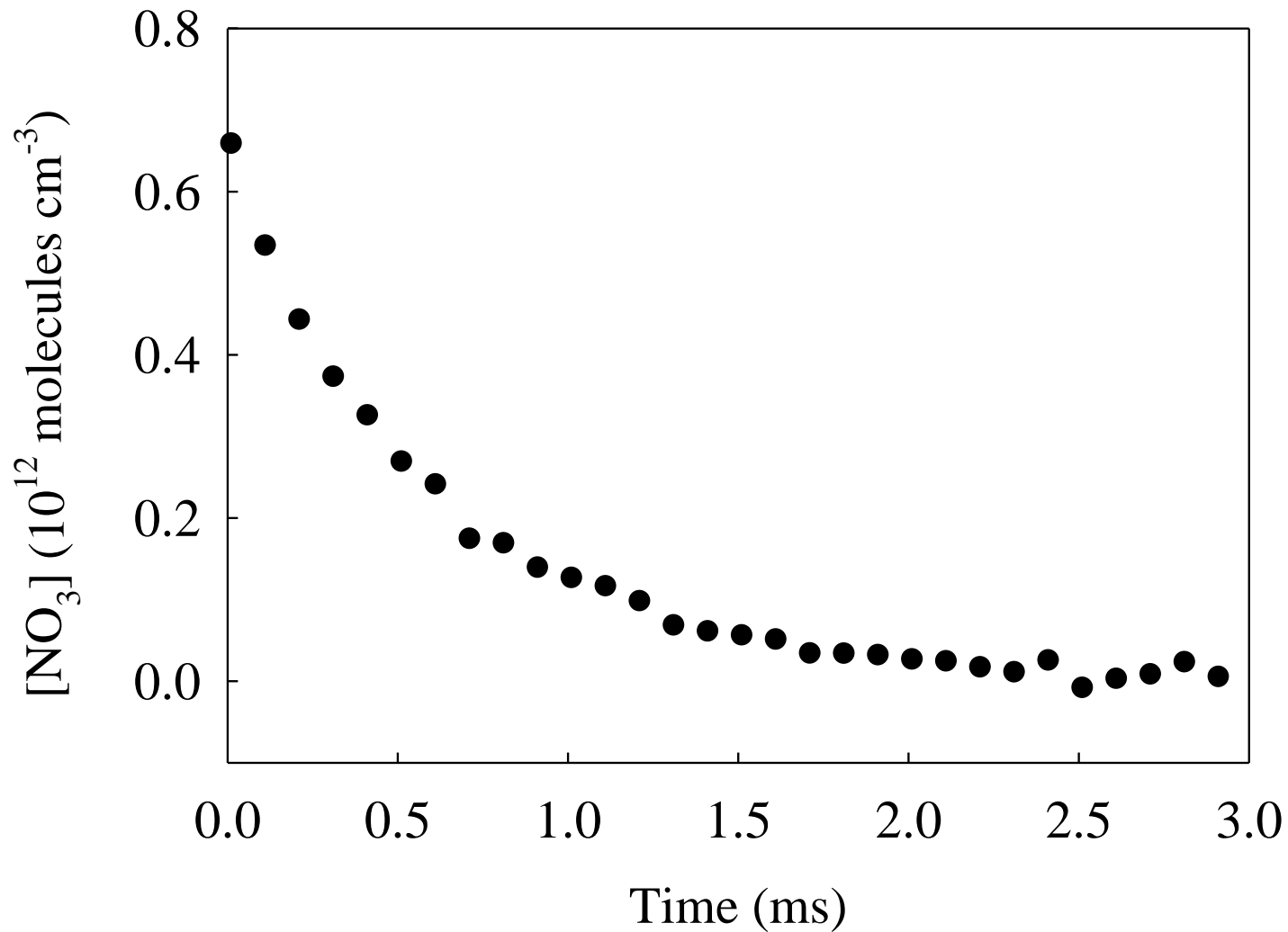


大気化学

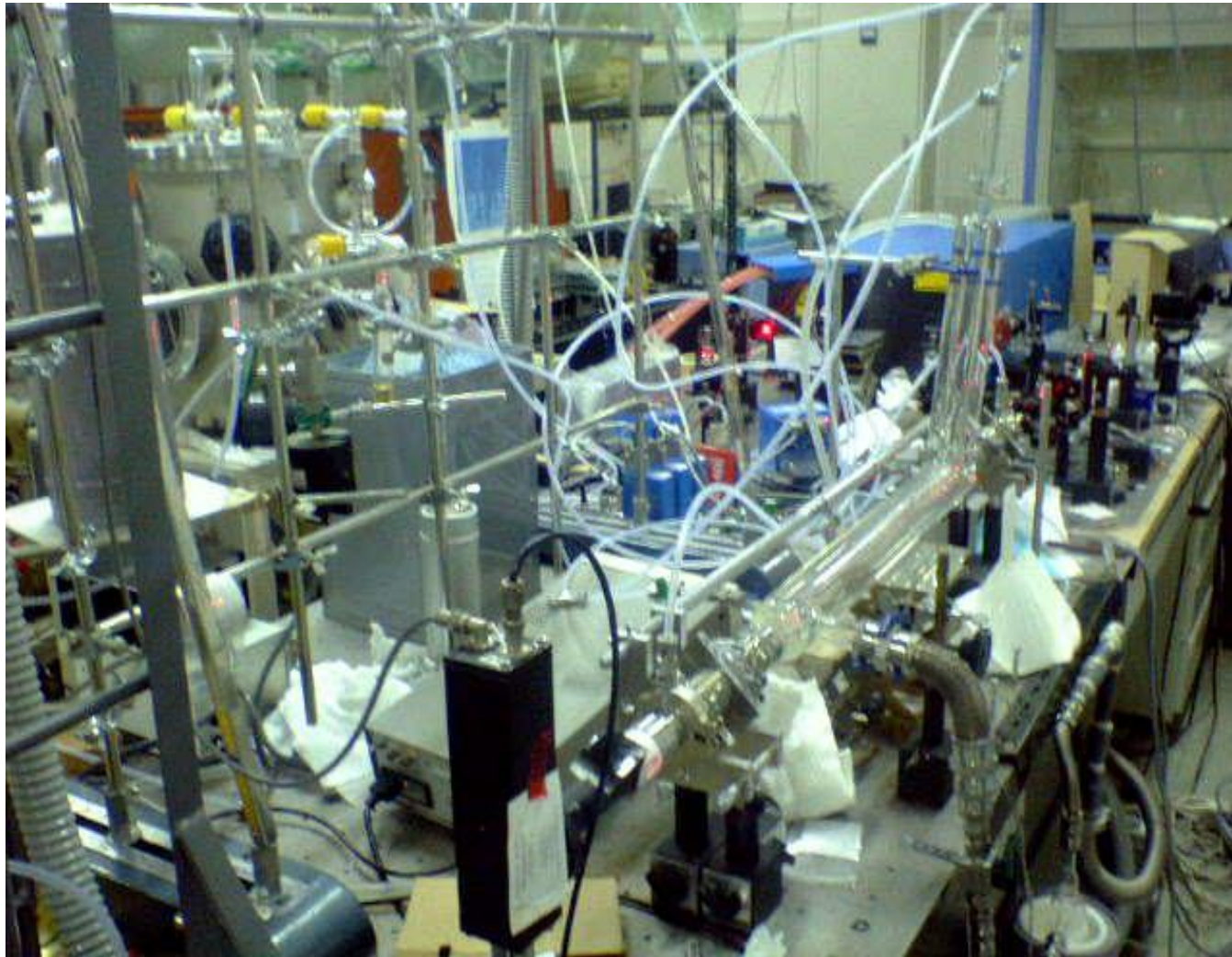
# 反応測定用の時間分解型キャビティリングダウン分光法 (TR-CRDS法) の実験装置



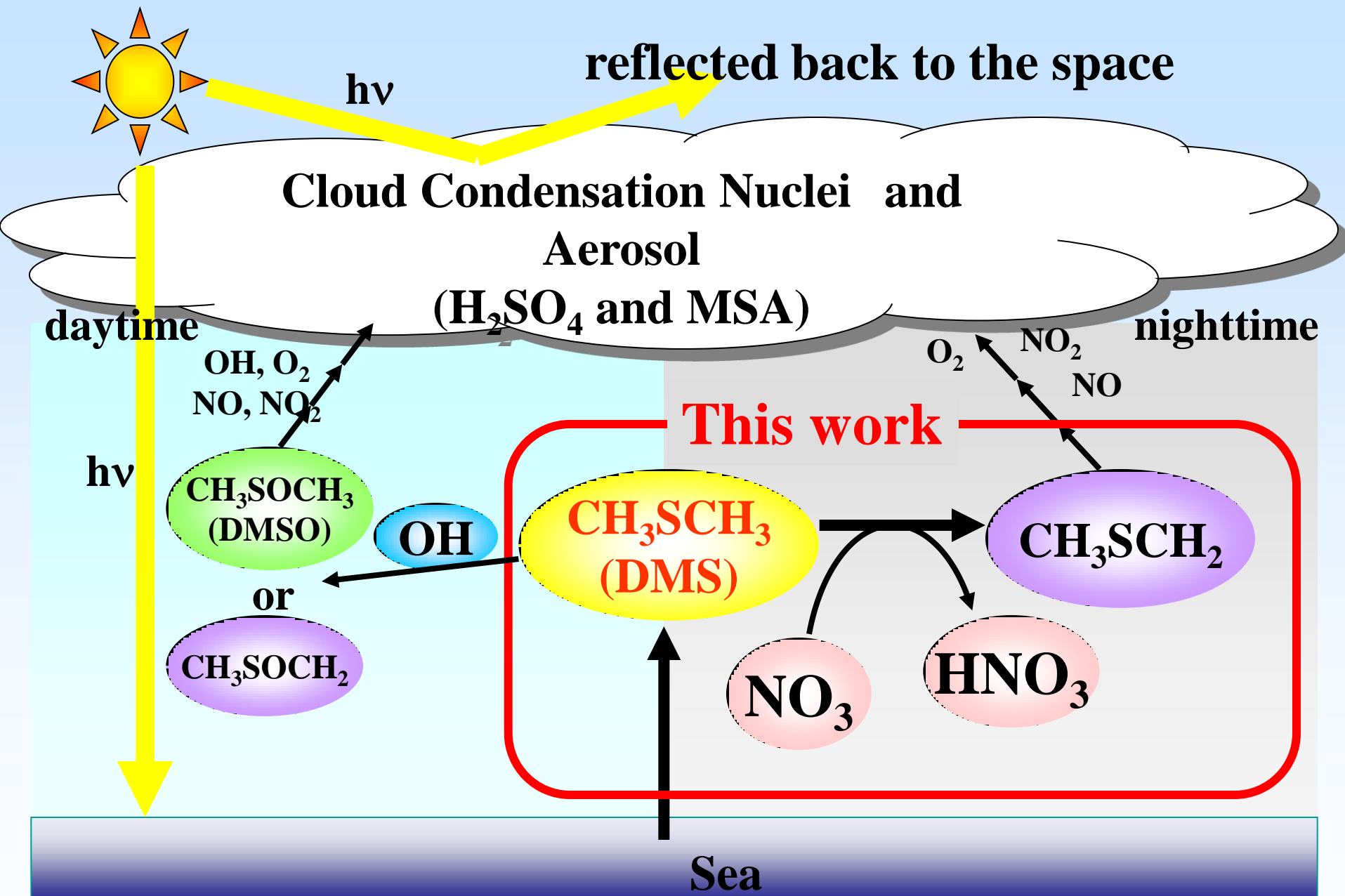
# TR-CRDS法を用いて実際に測定された NO<sub>3</sub>ラジカルの濃度の時間変化



# TR-CRDS法の実験装置の写真

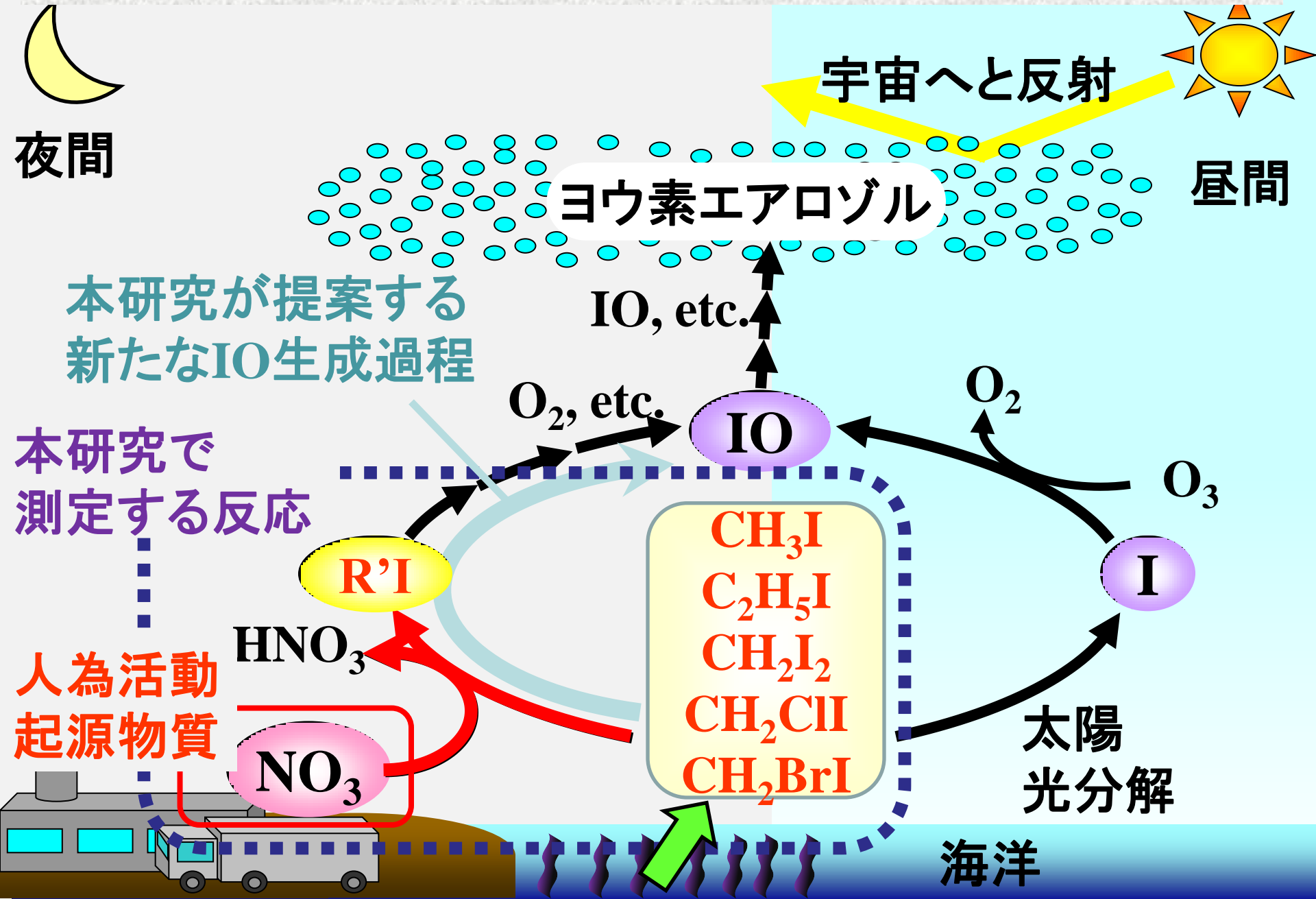


# 実際に測定を行った反応の例 その1





# 実際に測定を行った反応の例 その2



夜間

昼間

ヨウ素エアロゾル

本研究が提案する  
新たなIO生成過程

本研究で  
測定する反応

人為活動  
起源物質

HNO<sub>3</sub>

NO<sub>3</sub>

R'I

IO

IO, etc.

O<sub>2</sub>, etc.

O<sub>2</sub>

O<sub>3</sub>

I

太陽  
光分解

海洋

宇宙へと反射