

シクロヘキサノンの大気中からの消失過程

Laboratory study on the atmospheric reaction of cyclohexanone

岩崎 絵利果 [1]; 高橋 けんし [2]; 松見 豊 [3]

Erika Iwasaki[1]; Kenshi Takahashi[2]; Yutaka Matsumi[3]

[1] 名古屋大・理・素粒子宇宙物理; [2] 京大次世代ユニット; [3] 名大 STE 研

[1] Particle and Astrophysical Sci., Nagoya Univ.; [2] KUPRU, Kyoto Univ.; [3] STE Lab., Nagoya Univ.

揮発性有機化合物 (VOCs) の一つであるケトンは、植物や工業的用途により大気中に放出されるほか、炭化水素類の酸化反応の中間体としても生成される。ケトンの大気中からの消失は光分解と化学反応によって起こる。近年、アセトン ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) の光分解は、上部対流圏の HO_x 生成に影響を与えると指摘されている。化学反応による消失においては、OH ラジカルや Cl 原子などの酸化体との反応によって始まる大気酸化反応である。大気酸化能としては、OH との反応が代表的であるが、Cl の生成源がある海洋境界層などにおいては、Cl との反応によるケトン消失の寄与も大きいと考えられる。Cl との反応によるケトンの大気寿命は、その反応速度定数によって与えられる。また、光分解による消失過程への寄与の見積もりには、吸収断面積や光分解量子収率といったデータが必要である。しかし、ケトンの反応に関するデータ数は少なく、大気中からのケトンの消失過程においても不明な点が多い。

本研究では、真空紫外レーザー誘起蛍光 (PLP-LIF) 法を用いて $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ 原子とシクロヘキサノンの反応速度定数の測定を行った。実験では、 $\text{Cl}_2/\text{Cyclohexanone}/\text{Ar}$ 混合気体に 351nm の光分解レーザーパルス照射し、 Cl_2 光分解によって Cl を生成した。このとき生成する Cl は、ほぼ $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ である。 $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ の LIF 信号は、スピン軌道基底状態 $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ の $3p^5\ ^2\text{P}_{3/2}-3p^4 4s\ ^2\text{P}_{3/2}$ 遷移に共鳴する 134.72nm の真空紫外レーザー光によって検出した。 $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ の初期濃度に対してシクロヘキサノンの濃度が過剰という擬一次条件下において、光分解と検出レーザー間の遅延時間を変化させ、シクロヘキサノンとの反応による $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ の LIF 信号強度の減衰を観測した。様々な反応物濃度の条件で減衰速度を測定し、二次の速度定数を得た。実験は、全て $295 \pm 2\text{K}$ において行った。実験結果より、 $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ とシクロヘキサノンの反応速度定数を $(1.94 \pm 0.04) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と決定した。また、225-350 nm におけるシクロヘキサノンの吸収断面積を測定し、最大では $(289\text{nm}) = (3.8 \pm 0.4) \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ となった。本研究で得られた結果を用いて、対流圏におけるシクロヘキサノンの光分解および Cl との反応による消失過程への寄与について議論する。