

### 3Dp02 O(<sup>1</sup>S)原子のレーザー誘起蛍光検出とその大気反応研究への応用 (名大太陽地球環境研・名大院理) ○高橋 けんし、中山 智喜、松見 豊

【はじめに】 第二電子励起状態酸素原子 O(<sup>1</sup>S)は、大気光やオーロラに代表される、高層大気や超高層大気における発光現象に直接関与していることが知られている。しかしながら、第一電子励起 O(<sup>1</sup>D)原子に比べて大気分子との反応性が低く、また、O<sub>2</sub> や O<sub>3</sub> などからの光解離反応や大気分子のエネルギー移動反応などによって生成されるには、O(<sup>1</sup>D)生成よりもより高いエネルギーを必要とすることなどから、大気中における O(<sup>1</sup>S)の化学反応過程についてはあまり注目されてこなかった。例えば、O<sub>3</sub> は成層圏や中間圏において、太陽紫外線により光分解されて、主に O(<sup>1</sup>D)を生成する。生成した O(<sup>1</sup>D)の大部分は、N<sub>2</sub> もしくは O<sub>2</sub> により O(<sup>3</sup>P)に脱励起されるが、そのごく一部は、例えば水蒸気と反応して OH ラジカルを生成する。この反応は大気中の HO<sub>x</sub> ラジカルの生成過程として重要であることが知られている。このとき、O<sub>3</sub> を光分解して O(<sup>1</sup>D)生成をもたらすのは、波長 220 - 320 nm の太陽放射である。しかしながら、成層圏や中間圏では、波長 190 - 220 nm 付近の太陽放射もわずかに到達する。この波長域は、O<sub>2</sub> の真空紫外吸収と O<sub>3</sub> の紫外吸収との谷間にあたる領域で、成層圏大気の窓と呼ばれている。表 1 に示したように、200 nm 付近の O<sub>3</sub> の光分解においては、エネルギー的に O(<sup>1</sup>S)の生成が可能である。O(<sup>1</sup>S)が生成すれば、O(<sup>1</sup>S)は N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> との脱励起反応が遅く、水蒸気との反応が速いため、O(<sup>1</sup>S) + H<sub>2</sub>O 反応による OH 生成が成層圏 HO<sub>x</sub> の生成源になりうる。本研究では、O<sub>3</sub> の 193 nm 光分解反応で O(<sup>1</sup>S)原子が生成することを初めて示す。また、O(<sup>1</sup>S)の生成量子収率を決定し、O(<sup>1</sup>S) + H<sub>2</sub>O 反応による OH 生成量が、従来の大気モデル等で考慮されてきた O(<sup>1</sup>D) + H<sub>2</sub>O 反応による OH 生成量に対して、どのくらい寄与するかを見積もったので報告する。

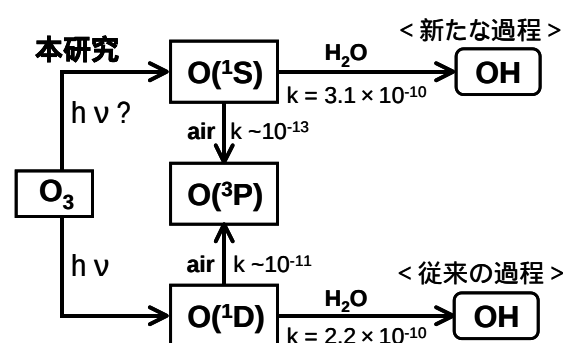


図 1 大気中における OH ラジカルの生成過程に関する模式図

【実験】 従来、O(<sup>1</sup>S)の反応計測には、<sup>1</sup>S → <sup>1</sup>D にともなう可視発光を使った方法を利用した研究例がほとんどであった。しかし、この遷移は禁制であるために放射寿命が長く、消光の影響を受けやすいなど、反応計測を行うには感度が不十分であった。我々は、O(3s<sup>1</sup>P<sub>1</sub> - 2p<sup>1</sup>S<sub>0</sub>)遷移に同調する 121.76 nm の真空紫外レーザーによって、レーザー誘起蛍光(LIF)を観測した。波長可変真空紫外

表 1 O<sub>3</sub> の光分解反応で生成する O 原子と O<sub>2</sub> 分子の電子状態と生成閾波長(nm 単位)

|                    | O <sub>2</sub> (X <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup> ) | O <sub>2</sub> (a <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> ) | O <sub>2</sub> (b <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> ) | O <sub>2</sub> (A <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> ) | O <sub>2</sub> (B <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup> ) | 2O( <sup>3</sup> P) |
|--------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------|
| O( <sup>3</sup> P) | 1180                                                         | 590                                             | 460                                                          | 230                                                          | 170                                                          | 198                 |
| O( <sup>1</sup> D) | 410                                                          | 310                                             | 260                                                          | 167                                                          | 150                                                          |                     |
| O( <sup>1</sup> S) | 234                                                          | 196                                             | 179                                                          | 129                                                          | 108                                                          |                     |

レーザーは、Kr を用いた二光子共鳴四光波混合によって発生させることができた。

反応セルに  $O_3$  を流通させて、193 nm のエキシマレーザーパルスによって光分解させる。検出用の真空紫外レーザーの波長を掃引して、 $O(^1S)$  の蛍光励起スペクトルを観測した (図 1(a))。共鳴蛍光は、反応セルの上部に取り付けた光電子増倍管で直接観測した。LIF 強度と光分解レーザー光強度との線形性などから、多光子吸収や検出レーザー光による干渉が無視できることを確認した。 $O_3$  の 193 nm 光分解反応によって  $O(^1S)$  が生成することを示したのは、我々の研究が初めてである。

次に、 $O(^1S)$  の生成量子効率を求める実験を行った。LIF で観測される信号強度は、観測される物質の相対的な生成量を反映するが、絶対量を得ることは難しい。そこで、 $O(^1S)$  検出システムの絶対感度を較正するため、HCl を 193 nm で光分解させ、生成した H 原子を同じ実験システムで検出し、蛍光励起スペクトルを参照信号として用いた。HCl の 193 nm の光解離反応では、H が量子収率 1 で生成するので、HCl の数密度、193 nm における吸収断面積が既知であれば、H 原子の生成量を規定できる。H の検出には、 $2p^2P_j - 1s^2S$  の遷移に共鳴する 121.56 nm の真空紫外レーザー光を用いた。H 原子と  $O(^1S)$  原子との相対的な検出効率の違いを考慮しつつ、 $O(^1S)$ 、H 各原子の信号強度を比較することにより  $O(^1S)$  の生成量子収率を得ることができる。

【結果と考察】 本研究では、 $O_3$  の 193 nm 光分解において  $O(^1S)$  が生成することを初めて見出し、その量子収率を  $2.5(\pm 1.1) \times 10^{-3}$  と決定した。非常に小さい量子収率は、193 nm における  $O_3$  の光解離反応で生成する酸素原子が、 $O(^1D)$  または  $O(^3P)$  が主要であることを示している。次に、得られた量子収率を用い、 $O(^1S) + H_2O$  反応による OH 生成 ( $P_{1S}$ ) が、大気中の OH の生成反応として重要な過程であると考えられている  $O(^1D) + H_2O$  反応による OH 生成 ( $P_{1D}$ ) に比べて、どの程度の寄与するかを見積もった (図 2)。その結果、 $O(^1S)$  の生成過程として  $O(^1S) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$  が起こっていると仮定した場合、 $O(^1S) + H_2O$  反応は、最大 14% (高度約 40 km 付近) も OH 生成を増加させることがわかった。 $O_3$  の 193 nm 光分解における  $O(^1S)$  の生成量子収率は大変小さいが、 $O(^1S)$  は  $O(^1D)$  に比べ  $O(^3P)$  への脱励起反応が遅く、 $H_2O$  との反応が速いため、OH 生成源となる。OH ラジカルは、成層圏や中間圏における  $O_3$  定常濃度に影響を与えたり、 $CH_4$  などの大気微量成分の寿命を決定している活性種である。そのため、OH の生成反応に関する新しい知見は、大気化学反応の理解には不可欠である。

最近、Conway ら [1] は、人工衛星を使ったりリモートセンシングにより、成層圏から中間圏における OH 数密度の高度プロファイルを報告した。彼らは、観測した OH 濃度と大気シミュレーションモデルによって予測されるそれとを比較し、観測 OH がモデル OH よりも多いという、“ $HO_x$  ジレンマ”の問題を取り上げている。高度 43 km でその矛盾が最大となり、その差異は 20% にも達するが、我々の本研究の成果は、従来の大気モデルには考慮されていなかった新しい OH の生成源として、 $HO_x$  ジレンマの問題を解消させる方向に寄与する。

[1] Conway et al., *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 2613 (2000).

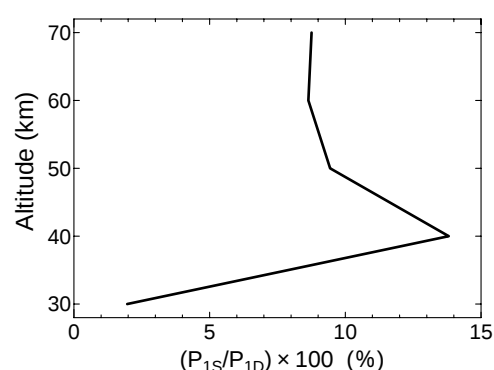


図 2  $O(^1S)+H_2O$  反応による OH 生成と  $O(^1D)+H_2O$  反応による OH 生成の相対比