

真空紫外レーザー誘起蛍光法による $N(^4S)$ 反応過程の研究

中山 智喜、高橋 けんし、松見 豊

(名大院理、名大太陽地球環境研)

【序】電子基底窒素( $N(^4S)$ )原子と $NO_x$ ( $NO$ ,  $NO_2$ )との反応過程は、大気化学において、重要な役割を果たしている。 $N(^4S) + NO$ 反応は、地球の中層・高層大気において、主要な $NO_x$ 消失過程であることが知られている[1]。 $N(^4S) + NO_2$ 反応は、火星大気中での $N_2O$ 生成に寄与を持つ可能性がある[2]。



従来、 $N(^4S)$ 原子の反応計測においては、 $N_2$ のマイクロ波放電を利用して $N(^4S)$ を生成する方法が用いられてきたが、様々な励起種やイオンが同時に生成し、 $N(^4S)$ の反応計測に干渉する可能性があった。また、 $N(^4S)$ の検出には、質量分析法やランプを用いた原子共鳴蛍光法が用いられてきたが、感度が十分ではなかった。本研究では、 $NO$ もしくは $NO_2$ への193 nmレーザー照射による新しい $N(^4S)$ 生成法の開発に成功した。また、 $N(^4S)$ 検出には、我々が開発した真空紫外レーザー誘起蛍光(VUV-LIF)法による高感度検出法[3]を用いた。これらの新たな $N(^4S)$ 生成・検出法を用い、反応(1), (2)の $295 \pm 2$  Kにおける反応速度定数を決定した。

【実験】図1に実験装置の概略図を示した。 $NO$ もしくは $NO_2$ に193 nmレーザー光を照射し、 $N(^4S)$ を生成した。 $N(^4S)$ は、 $N(2p^23s \ ^4P_{1/2} - 2p^3 \ ^4S_{3/2})$ 遷移(120.07 nm)を利用したVUV-LIF法により検出した。波長可変VUVレーザー光は金属Hg蒸気を非線形媒体とした四光波混合和周波発生により得た。 $NO$ は、メタノール/液体窒素を用いた冷却浴を通過させ、不純物を取り除いた後、チャンバーに導入した。 $NO_2$ は、 $NO/O_2$ 混合ガスを長時間放置し、 $NO+O_2$ 反応により生成した。 $NO_2$ 濃度は、タングステンランプと分光器を用いた413.4 nmにおける吸収を測定することによりモニターした。

## 【結果と考察】

 $NO$ ,  $NO_2$ への193 nm光照射による $N(^4S)$ 生成

図2に、a)  $NO$ 、もしくはb)  $NO_2$ から生成した $N(^4S)$ 原子の蛍光励起スペクトルを示した。本研究では、 $NO$ もしくは $NO_2$ に193 nmレーザー光を照射することにより、 $N(^4S)$ を生成することに成功した。生成した $N(^4S)$ のLIF信号強度の193 nm分解光強度依存性(図3)から、 $N(^4S)$ 原子は、 $NO$ への193 nmレーザー光照射では一光子過程、 $NO_2$ への193 nmレーザー光照射では、二光子過程により生成していることが示唆された。

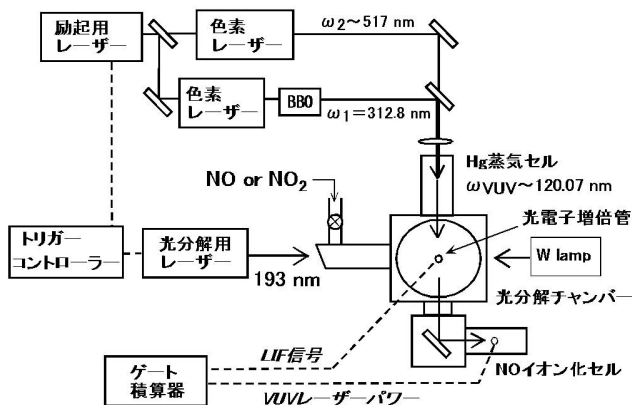
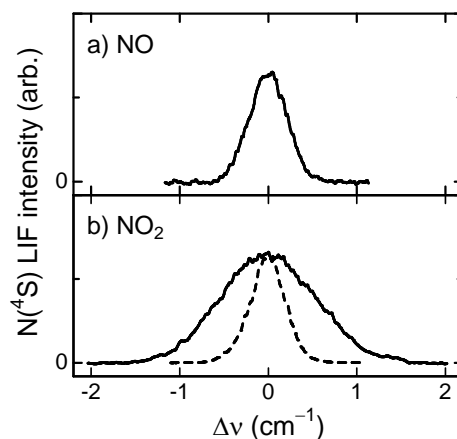


図1. 実験装置概略図

図2. a)  $NO$ , b)  $NO_2$ への193 nm光照射により生成した $N(^4S)$ 原子の蛍光励起スペクトル(破線は熱平衡化した $N(^4S)$ 原子のスペクトル)

NO 光分解において、193 nm の光子エネルギー ( $51730\text{cm}^{-1}$ ) は、NO の解離エネルギー ( $52397\text{cm}^{-1}$ ) にわずかに足りない。過去の報告[4]で、1400-3500 K の高温条件下で、NO への 193 nm レーザー照射後、 $\text{N}(^4\text{S})$  が生成することが示されている。本研究では、室温条件下でも NO から  $\text{N}(^4\text{S})$  が生成することを初めて示した。Shibuya ら[5]は、1) 室温条件下で NO への 193 nm レーザー照射後、 $\text{NO}(\text{B}^2\Pi, v=7, J=20.5-34.5)$  が生成すること、2)  $\text{NO}(\text{B}^2\Pi, v=7, J\geq 20.5)$  が前期解離性であること、を報告している。 $\text{NO}(\text{B}^2\Pi, v=7, J=20.5-34.5)$  のエネルギー準位は、NO の解離エネルギーより  $500-1100\text{cm}^{-1}$  高く、本研究で見積もられた  $\text{N}(^4\text{S})+\text{O}(^3\text{P})$  の平均運動エネルギー ( $\sim 1000\text{cm}^{-1}$ ) と矛盾しない。本研究における  $\text{N}(^4\text{S})$  生成は、室温で回転励起した  $\text{NO}(\text{X}^2\Pi)$  が  $\text{NO}(\text{B}^2\Pi, v=7)$  に励起した後、解離したものであると考えられる。

一方、 $\text{NO}_2$  への 193 nm レーザー照射における  $\text{N}(^4\text{S})$  生成過程は、1)  $\text{NO}_2$  の 193 nm 光分解により生成した振動励起  $\text{NO}(\text{X}^2\Pi, v)$  が、さらにもう一光子 193 nm 光を吸収して解離し、 $\text{N}(^4\text{S})$  を生成する過程 (逐次二光子吸収)、2)  $\text{NO}_2$  が 193 nm 光を二光子同時に吸収し、電子励起 NO を生成した後、前期解離し、 $\text{N}(^4\text{S})$  を生成する過程 (同時二光子吸収)、が考えられる。 $\text{NO}_2$  の 193 nm 照射における  $\text{N}(^4\text{S})$  検出は、本研究が初めてである。

#### $\text{N}(^4\text{S}) + \text{NO}$ , $\text{N}(^4\text{S}) + \text{NO}_2$ 反応速度定数の決定

$\text{N}(^4\text{S}) + \text{NO}$  反応速度計測では、NO に 193 nm レーザー光を照射し、 $\text{N}(^4\text{S})$  を生成した。また、 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{NO}_2$  反応速度計測においては、 $\text{NO}_2$  に 193 nm レーザー光を照射し、 $\text{N}(^4\text{S})$  を生成した。分解光-検出光の遅延時間を変化させ、レーザー光分解により生成した  $\text{N}(^4\text{S})$  原子の LIF 信号の変化を観測した。図 4 に各反応物の濃度に対する、擬一次反応速度を示した。各プロットの傾きから、295  $\pm$  2 K における  $\text{N}(^4\text{S})+\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  各反応の二次反応速度定数をそれぞれ、 $k_1 = (3.8 \pm 0.2) \times 10^{-11}$ ,  $k_2 = (7.3 \pm 0.9) \times 10^{-12} (\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1})$  と決定した。我々は、レーザー光分解による  $\text{N}(^4\text{S})$  生成と VUV-LIF 法による  $\text{N}(^4\text{S})$  検出を組み合わせることにより、 $\text{N}(^4\text{S})+\text{NO}$ ,  $\text{N}(^4\text{S})+\text{NO}_2$  反応について、高精度な測定を行うことに成功した。

#### [参考文献]

- [1] Suskind and Rusch, *J. Geophys. Res.*, **97**, 3209 (1992)
- [2] Yung and DeMore, *Photochemistry of Planetary Atmosphere*, Oxford Univ. Press, New York (1999).
- [3] Nakayama et al., *J. Geophys. Res.*, **108**, doi: 10.1029/2003JD003709 (2003).
- [4] Davidson and Hanson, *Int. J. Chem. Kinet.*, **22**, 843 (1990); Koshi et al., *J. Chem. Phys.* **93**, 8703 (1990)
- [5] Shibuya and Stuhl, *J. Chem. Phys.* **76**, 1184 (1982); Shibuya and Stuhl, *Chem. Phys.* **79**, 367 (1983); Shibuya and Stuhl, *Chem. Phys.* **94**, 167 (1985).

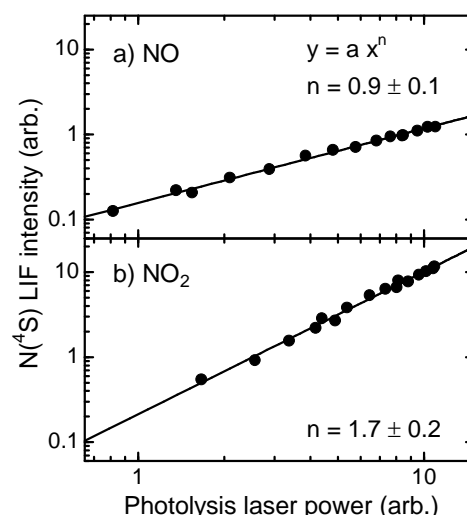


図 3. a) NO, b)  $\text{NO}_2$  の 193 nm 照射により生成した  $\text{N}(^4\text{S})$  の LIF 信号の 193 nm 分解光強度依存性

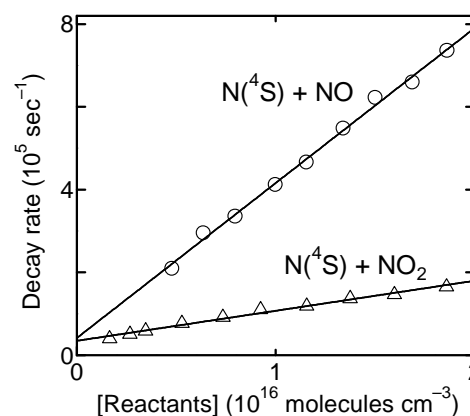


図 4.  $\text{N}(^4\text{S})+\text{NO}$ ,  $\text{N}(^4\text{S})+\text{NO}_2$  各反応に対する擬一次反応速度プロット